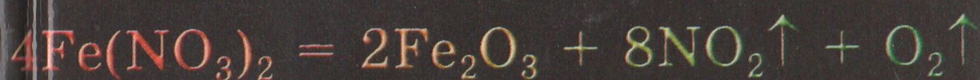
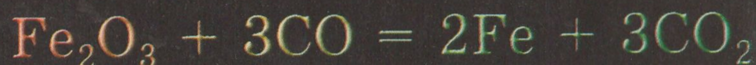


Под редакцией
Н.Е.Кузьменко
В.В.Еремина

СПРАВОЧНИК ШКОЛЬНИКА ПО ХИМИИ









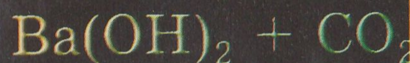


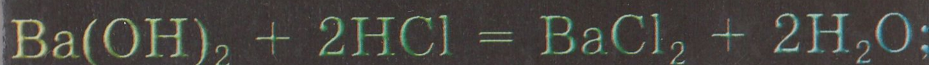






8 – 11 классы







Е. А. Еремина, О. Н. Рыжова

СПРАВОЧНИК ШКОЛЬНИКА ПО ХИМИИ

8–11 классы

Под редакцией
Н. Е. Кузьменко, В. В. Еремина

Москва
«ОНИКС 21 век»
«Мир и Образование»
2003

УДК 54(075.3)(035)
ББК 24я2
Е70

Еремина Е. А.
Е70 Справочник школьника по химии. 8—11 кл./ Е. А. Еремина, О. Н. Рыжова; Под ред. Н. Е. Кузьменко, В. В. Еремина. — М.: ООО «Издательский дом «ОНИКС 21 век»: ООО «Издательство «Мир и Образование», 2003. — 624 с.: ил.

ISBN 5-329-00719-4 (ООО «Издательский дом «ОНИКС 21 век»)
ISBN 5-94666-068-3 (ООО «Издательство «Мир и Образование»)

В справочнике изложен весь материал по общей, неорганической и органической химии в рамках школьной программы.

Пособие снабжено подробным предметным указателем и приложением, содержащим справочные данные.

Книга может быть полезна учащимся 8—11-х классов, абитуриентам, учителям химии, а также всем, кто хочет самостоятельно получить дополнительные знания по этому предмету.

УДК 54(075.3)(035)
ББК 24я2

ISBN 5-329-00719-4
(ООО «Издательский дом «ОНИКС 21 век»)
ISBN 5-94666-068-3
(ООО «Издательство «Мир и Образование»)

ПРЕДИСЛОВИЕ

Предлагаемая вашему вниманию книга является справочным пособием, охватывающим весь материал по общей, неорганической и органической химии в рамках школьной программы и программы для поступающих в вузы.

Структура книги достаточно традиционна. Первая часть представляет собой изложение основ общей (теоретической) химии. В ней приведены все основные законы и соотношения, необходимые, в том числе, и для решения расчетных задач по химии. Второй раздел посвящен неорганической химии, в нем описаны основные классы соединений, а также свойства неметаллов, металлов и инертных газов в той же последовательности изложения материала, которая принята в большинстве известных учебных пособий. В третьем разделе излагаются основы органической химии.

Кроме общеизвестных сведений, относящихся к свойствам соединений разных классов, авторы представили очень важный, но значительно реже обсуждаемый в учебной литературе материал, связанный, например, со свойствами и способами получения комплексных соединений, отличиями понятий кислот и оснований в рамках различных теорий: Аррениуса, Бренстеда—Лоури и Льюиса, предсказанием геометрии (структуры)



соединений, описанию строения молекул квантовомеханическими методами, расчетом составов карбонилов металлов. В части, посвященной органической химии, в качестве подобного примера можно привести описания механизмов реакций, которые вводятся постепенно, в тех местах, где о данном типе реакций заходит речь.

Авторы хотели не просто подробно изложить базовую программу по химии, но также снабдить читателя дополнительными сведениями познавательного характера. Например, где только возможно, авторы старались приводить данные о природных источниках химических соединений, а также о промышленном и бытовом применении веществ, принадлежащих к разным классам.

Авторы предполагают, что данная книга будет использоваться не только учениками общеобразовательной школы, но также преподавателями химии и всеми теми, кто захочет самостоятельно расширить свои знания по этому предмету.

В заключение авторы считают своим долгом выразить благодарность научным редакторам данной книги — Н. Е. Кузьменко и В. В. Еремину — за внимательное, заинтересованное отношение и объективную критику.

Авторы будут благодарны читателям за любые замечания и пожелания, присланные по адресу:

119899 Москва, В-234, Ленинские горы, МГУ, химический факультет.

E-mail: eremina@inorg.chem.msu.ru
mryzh@cityline.ru

Елена Еремина
Оксана Рыжова

Часть I
ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Глава 1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ЗАКОНЫ ХИМИИ

ХИМИЯ — одна из центральных наук о природе, составляющих фундамент современного естествознания. Другие фундаментальные науки: математика, физика и биология. Основное различие между этими науками состоит в масштабе изучаемых явлений и в подходах к изучению этих явлений.

Физика изучает явления астрономического масштаба (астрофизика), макроскопические процессы в масштабе человека и окружающих его тел (классическая физика) и фундаментальные процессы на сверхмалых расстояниях (физика элементарных частиц).

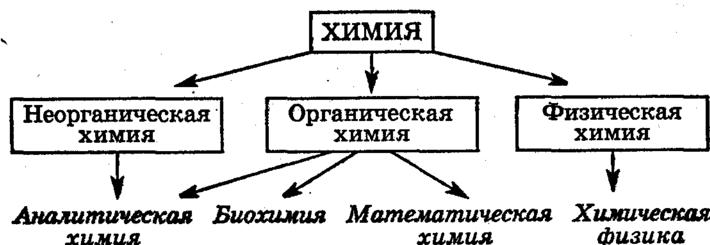
Биология занимается макроскопическими процессами в живой природе и исследует устройство и механизмы действия живых организмов.

Математика — творение чистого разума. Ее объекты — это числа и другие умозрительные конструкции, например функции или интегралы, придуманные человеком. Математика создает теоретическую поддержку всем естественным наукам.

Химия — наука о веществах, их строении, свойствах и превращениях. Химия изучает явления, ко-

торые происходят на микроскопическом, т. е. атомно-молекулярном уровне. Главные объекты исследования в химии — атомы, молекулы и всевозможные структуры, в которые атомы или молекулы могут объединяться, образуя связи друг с другом. Все эти объекты объединяются под общим названием «вещество».

Веществ и методов их исследования в химии очень много. Химия — это огромная совокупность информации, теорий и знаний, в которой можно выделить следующие основные разделы: 1) *неорганическая химия*, 2) *органическая химия*, 3) *физическая химия*.



Неорганическая химия — область химии, которая изучает химические элементы и их соединения (кроме соединений углерода). Неорганических соединений известно около 500 тысяч.

Органическая химия — область химии, которая изучает соединения углерода (органические соединения). Известно около 20 миллионов органических соединений.

Физическая химия — область химии, которая изучает химические явления на основе физических законов с использованием физических методов.

Важное свойство современной химии — тесное взаимодействие со всеми другими естественными науками. Ни одно химическое исследование не обходится без использования физических методов для установления структуры веществ и математических методов для анализа результатов. Кроме того, многие важные разделы химии появились на границах с другими науками. Взаимодействие химии и физики дало, кроме физической химии, еще одну крупную область науки — *химическую физику*, которая изучает элементарные химические процессы и строение молекул. Одним из передовых направлений химии является *биохимия* — наука, изучающая химические основы жизни. Самая молодая область химии — *математическая химия*. Она пытается применить математические методы для обработки химических закономерностей, поиска связей между строением и свойствами веществ, кодирования веществ по их молекулярной структуре.

Теоретическую основу химии составляют *атомно-молекулярная теория*, *теория строения атомов и молекул*, *закон сохранения массы и энергии* и *периодический закон*.

АТОМНО-МОЛЕКУЛЯРНАЯ ТЕОРИЯ — главный итог развития химии к середине XIX в. Ее основные положения:

1. Все вещества состоят из молекул.
2. Молекулы состоят из атомов.
3. Молекулы и атомы находятся в непрерывном движении.

4. При химических реакциях молекулы одних веществ превращаются в молекулы других веществ. Атомы при химических реакциях не изменяются.

В создании и развитии атомно-молекулярной теории можно выделить три фундаментальных этапа: 1) рождение атомной теории, появление идеи о существовании атомов (Левкипп и Демокрит, V в. до н. э.); 2) первое экспериментальное подтверждение атомной теории в опытах со сжатым воздухом (закон Бойля —Мариотта, XVII в.); 3) открытие возможности соединения атомов в молекулы (Дальтон, XIX в.) и установление формул газообразных простых веществ (Авогадро, XIX в.).

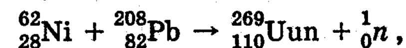
Основные понятия этой теории и ключевые понятия химии — атом и молекула.

АТОМ — это наименьшая частица элемента в химических соединениях (определение 1860 года). Современное определение атома учитывает его строение.

Атом — это электронейтральная частица, состоящая из положительно заряженного ядра и отрицательно заряженных электронов. Частицу, состоящую из ядра и электронов и имеющую заряд, называют атомным ионом или просто ионом.

Химический элемент — это вид атомов, характеризующихся определенным зарядом ядра. Например, элемент водород включает атомы H, входящие в состав любых соединений (H_2O, CH_4, C_2H_5OH и т. д.). К 2000 году достоверно известны 112 элементов, из которых около 90 существуют в природе, а остальные получены с помощью искусственных *ядерных реакций*.

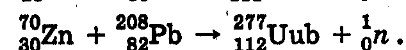
Элементы с порядковыми номерами 110—112 были открыты в 1994—1996 гг. на ускорителе тяжелых ионов в г. Дармштадте (Германия) в количестве одного, трех и одного атомов, соответственно. Новые элементы образовались при бомбардировке ионами свинцовой и висмутовой мишеней в результате следующих реакций:



$$^{62}_{28}Ni + ^{208}_{82}Pb \rightarrow ^{269}_{110}Uun + ^{1}_{0}n,$$



$$^{64}_{28}Ni + ^{209}_{83}Bi \rightarrow ^{272}_{111}Uuu + ^{1}_{0}n,$$



$$^{70}_{30}Zn + ^{208}_{82}Pb \rightarrow ^{277}_{112}Uub + ^{1}_{0}n.$$

Эти элементы еще не получили общепризнанных названий, поэтому пока их именуют по порядковым номерам. Символы Uun, Uuu, Uub обозначают названия элементов по номенклатуре ИЮПАК: 110 — унунниллий Uun (т. е. один-один-ноль), 111 — унуунний Uuu (один-один-один), 112 — унунбий Uub (один-один-два).

Каждый элемент имеет определенный символ, который происходит от латинского названия элемента.

Современные химические символы придумал шведский химик Йенс Якоб Берцелиус, который предложил обозначать элемент первой буквой его латинского названия. Если эта буква уже занята другим элементом, то добавляется вторая буква. Так, углерод, известный с незапамятных времен, обозначается буквой C (Carboneum), а кальций и хлор, открытые намного позже, — двумя буквами, Ca (Calcium) и Cl (Chlorum), соответственно.

Атомы химических элементов взаимодействуют друг с другом и образуют молекулы.

МОЛЕКУЛА — наименьшая частица вещества, обладающая его химическими свойствами (определение 1860 года). Современное определение: *молекула* — это наименьшая электронейтральная замкнутая совокупность атомов, образующих определенную структуру с помощью *химических связей*.

Слово «замкнутая» означает, что атомы в молекуле взаимодействуют друг с другом и не взаимодействуют с атомами других молекул. Индивидуальные молекулы могут существовать, как правило, только в газовой фазе. В жидкой или твердой фазе молекулы взаимодействуют друг с другом и, строго говоря, не образуют замкнутой совокупности. Например, хлорид натрия (NaCl) в твердом состоянии представляет собой кристаллы, образованные большим числом ионов Na^+ и Cl^-. Каждый кристалл — это одна большая молекула $(NaCl)_\infty$. При испарении кристаллов в газовой фазе образуются отдельные молекулы NaCl.

Система взаимодействующих атомов, имеющая заряд, называется *молекулярным ионом*.

Пример: ион аммония NH_4^+.

ВЕЩЕСТВО с точки зрения химии — это любая совокупность атомов и молекул. Уровень современной экспериментальной техники таков, что позволяет изучать превращения отдельных молекул, поэтому можно считать, что даже одна-единственная молекула образует вещество, которое обладает химическими

свойствами и способно превращаться в другие вещества.

Вещества бывают простые и сложные. *Простые вещества* образованы атомами одного элемента. Простых веществ известно около 400. Это число в несколько раз больше, чем число известных элементов, потому что многие элементы образуют несколько простых веществ, различающихся составом или строением. Это явление называют *аллотропией*, а соответствующие простые вещества — *аллотропными модификациями*, или аллотропными формами элемента.

Примеры аллотропных форм:

1) элемент кислород (O), простые вещества: кислород O_2, озон O_3;

2) элемент сера (S), простые вещества: ромбическая сера S_8, моноклинная сера S_8;

3) элемент фосфор (P), простые вещества: белый фосфор P_4, черный фосфор P_∞, красный фосфор P_4;

4) элемент железо (Fe), простые вещества: α-Fe, β-Fe, γ-Fe, δ-Fe; все эти модификации отличаются друг от друга кристаллической структурой и физическими свойствами.

Сложные вещества, или *химические соединения* состоят из атомов разных элементов, связанных между собой постоянными (стехиометрическими) соотношениями. Состав любого химического соединения является постоянным и описывается *химической формулой*.

Примеры химических соединений: вода (H_2O), серная кислота (H_2SO_4), глюкоза ($C_6H_{12}O_6$).

Вещества, состоящие из нескольких соединений, не связанных между собой постоянными соотношениями, называются *смесями*. Состав смесей не является постоянным.

Примеры смесей: морская вода (смесь воды и растворенных в ней солей), воздух (смесь азота, кислорода, аргона, углекислого газа и паров воды), бензин (смесь углеводородов).

Содержание веществ в смеси описывается с помощью безразмерных величин — долей:

массовая доля $w(\mathrm{A}) = m(\mathrm{A})/(m(\mathrm{A}) + m(\mathrm{B}) + \ldots)$,

мольная доля $x(\mathrm{A}) = \nu(\mathrm{A})/(\nu(\mathrm{A}) + \nu(\mathrm{B}) + \ldots)$,

объемная доля (для газов) $\varphi(\mathrm{A}) = V(\mathrm{A})/(V(\mathrm{A}) + V(\mathrm{B}) + \ldots)$.

ХИМИЧЕСКАЯ ФОРМУЛА отражает состав или строение химического соединения или простого вещества.

Молекулярная формула указывает число атомов каждого элемента в молекуле. Она состоит из символов элементов и подстрочных индексов, указывающих число атомов данного элемента. Молекулярная формула описывает только вещества с молекулярным строением (газы, жидкости и некоторые твердые вещества).

Эмпирическая (простейшая) формула указывает только соотношение между числом атомов разных элементов в веществе. Эмпирическая формула описывает состав веществ с атомной или ионной структурой.

Структурная (графическая) формула указывает порядок соединения атомов в молекуле и число связей между атомами. Структурные формулы пригодны только для описания веществ молекулярного строения или отдельных ионов.

Структурные формулы обычно не отражают истинные углы между связями и расстояния между атомами. Например, структурная формула пропана, которую обычно записывают в виде



$$CH_3{-}CH_2{-}CH_3,$$

показывает только то, что все связи углерод–углерод в молекуле одинарные. Однако угол между связями С–С, который в данной формуле выглядит равным 180°, на самом деле равен 109,5°. Поэтому нужно иметь в виду, что структурные формулы не всегда, а достаточно редко отражают геометрическую структуру молекулы.

Таблица 1.1

Примеры химических формул

Название соединения	Молекулярная формула	Эмпирическая формула	Структурная формула
Углекислый газ (оксид углерода (IV))	CO_2	CO_2	O=C=O
Карбонат кальция	—	$CaCO_3$	—
Бутан	C_4H_{10}	C_2H_5	$H_3C{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_3$
Уксусная кислота	$C_2H_4O_2$	CH_2O	$H_3C{-}C(=O){-}OH$

ХИМИЧЕСКАЯ РЕАКЦИЯ — это превращение веществ, сопровождающееся изменением их состава и (или) строения. При химических реакциях атомы не изменяются и число атомов каждого элемента сохраняется.

Признаки химической реакции: выделение газа, образование осадка, изменение цвета, поглощение или выделение теплоты.

Таблица 1.2

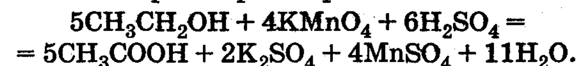
Классификация химических реакций по различным свойствам

Свойство	Типы реакций			
Состав веществ	Соединения: $A + B = C$	Разложения: $A = B + C$	Замещения: $A + BC = AB + C$	Обмена: $AB + CD = AC + BD$
Агрегатное состояние веществ	Гомогенные (протекают в одной фазе): $2H_{2(г)} + O_{2(г)} = 2H_2O_{(г)}$		Гетерогенные (протекают на границе раздела фаз): $4FeS_{(тв)} + 7O_{2(г)} = 2Fe_2O_{3(тв)} + 4SO_{2(г)}$	
Степень окисления элементов	Окислительно-восстановительные (с изменением степени окисления)		Обменные (без изменения степени окисления)	
Обратимость	Обратимые: $H_2 + S \rightleftarrows H_2S$		Необратимые: $AgNO_3 + NaCl = AgCl\downarrow + NaNO_3$	
Тепловой эффект	Экзотермические (выделение теплоты): $C + O_2 = CO_2 + 393{,}5$ кДж		Эндотермические (поглощение теплоты): $N_2 + O_2 = 2NO - 182$ кДж	

Химические реакции записывают с помощью химических уравнений и схем.

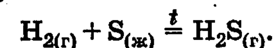
ХИМИЧЕСКОЕ УРАВНЕНИЕ — запись химической реакции с помощью формул реагентов и продуктов с указанием их относительных количеств (в молях). Числа перед химическими формулами, которые указывают относительные количества веществ, называют *стехиометрическими коэффициентами*. В химическом уравнении число атомов каждого элемента в левой и правой частях одинаково, что отражает закон сохранения массы веществ.

Пример. Уравнение реакции окисления этанола подкисленным раствором перманганата калия:



$$5CH_3CH_2OH + 4KMnO_4 + 6H_2SO_4 = 5CH_3COOH + 2K_2SO_4 + 4MnSO_4 + 11H_2O.$$

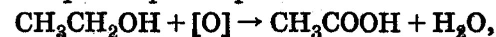
Иногда в химических уравнениях указывают агрегатное состояние участников реакции, а над знаком равенства или стрелкой, связывающей левую и правую части уравнения, указывают условия проведения реакции (температуру, давление, катализатор), например:



$$H_{2(г)} + S_{(ж)} \overset{t}{=} H_2S_{(г)}.$$

Если в записи химической реакции не указаны коэффициенты или приведены не все участники реакции, а только основные из них, то такую запись называют *схемой реакции*.

Пример. Схема реакции окисления этанола подкисленным раствором перманганата калия:



$$CH_3CH_2OH + [O] \rightarrow CH_3COOH + H_2O,$$

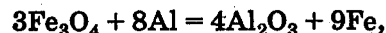
где символ [O] — обозначение окислителя, т. е. перманганата калия.

Уравнения реакций позволяют рассчитать массы веществ, вступивших в реакцию, с помощью стехиометрических соотношений.

СТЕХИОМЕТРИЧЕСКИЕ СООТНОШЕНИЯ — соотношения между количествами, массами или объемами (для газов) реагирующих веществ, рассчитанные на основе уравнения реакции. В основе расчетов по уравнениям реакции лежит следующий закон (основной закон стехиометрии):

Отношение количеств реагирующих веществ (в молях) равно отношению соответствующих коэффициентов в уравнении реакции.

Пример. Для реакции алюмотермии, описываемой уравнением:



$$3Fe_3O_4 + 8Al = 4Al_2O_3 + 9Fe,$$

количества прореагировавших веществ и продуктов реакции относятся как

$$\nu(Fe_3O_4) : \nu(Al) : \nu(Al_2O_3) : \nu(Fe) = 3 : 8 : 4 : 9.$$

В общем случае для реакции вида



$$aA + bB = cC + dD,$$

где маленькие буквы обозначают коэффициенты, а большие — химические вещества, количества реагирующих веществ связаны соотношением:

$$\frac{\nu(A)}{a} = \frac{\nu(B)}{b} = \frac{\nu(C)}{c} = \frac{\nu(D)}{d}.$$

Зная массу одного из участников реакции, можно найти его количество по формуле $\nu = m/M$, затем по основному закону стехиометрии можно найти количества остальных веществ и их массы ($m = \nu \cdot M$). Вещество, по массе которого находят массы других участников реакции, иногда называют *опорным веществом.*

Если даны массы нескольких реагентов, то расчет масс остальных веществ ведут по тому из веществ, которое находится в недостатке, т. е. первым заканчивается в реакции. Количества веществ, которые точно соответствуют уравнению реакции без избытка или недостатка, называют *стехиометрическими количествами.*

В истории химии стехиометрические соотношения проявились в двух законах.

Закон кратных отношений (Дж. Дальтон, 1803): если два элемента могут образовывать между собой несколько соединений, то массовые доли любого из элементов в этих соединениях относятся друг к другу как небольшие целые числа.

Пример. В оксидах азота N_2O, NO и NO_2 на единицу массы кислорода приходится 1,750, 0,875 и 0,438 массовых частей азота, соответственно. Отношение этих чисел равно 1,750 : 0,875 : 0,438 = 4 : 2 : 1.

Закон кратных отношений подтвердил мысль о существовании молекул и позволил установить формулы многих соединений, определив относительные массы атомов. На его основе была составлена первая в истории химии таблица атомных масс элементов.

Закон объемных отношений (Ж. Гей-Люссак, 1808): объемы газов, вступающих в реакцию, а также объемы газообразных продуктов реакции, относятся друг к другу как небольшие целые числа.

Пример. $CH_{4(г)} + 2O_{2(г)} = CO_{2(г)} + 2H_2O_{(ж)}$. Один объем метана реагирует с двумя объемами кислорода, при этом образуется один объем углекислого газа.

Закон объемных отношений вытекает из основного закона стехиометрии и *закона Авогадро* (см. ниже). Для реакции вида



$$aA + bB = cC + dD,$$

протекающей в газовой фазе, объемы реагирующих веществ связаны соотношением:

$$\frac{V(A)}{a} = \frac{V(B)}{b} = \frac{V(C)}{c} = \frac{V(D)}{d}.$$

С помощью закона объемных отношений впервые в химии были правильно определены формулы многих газообразных веществ, например: H_2, O_2, N_2, H_2O.

СПОСОБЫ ВЫРАЖЕНИЯ МАСС АТОМОВ И МОЛЕКУЛ. Массы атомов и молекул очень малы, поэтому их принято измерять в относительных единицах. В настоящее время в химии принята система измерения, основанная на массе атома углерода.

Атомная единица массы (а.е.м.) равна 1/12 массы атома изотопа углерода ^{12}C

$$1 \text{ а.е.м.} = 1/12\, m(^{12}C) = 1{,}66057 \cdot 10^{-27} \text{ кг} = 1{,}66057 \cdot 10^{-24} \text{ г}.$$

Относительная атомная масса элемента A_r — безразмерная величина, равная отношению средней массы атома элемента к 1 а.е.м.:

$$A_r = m(\text{атома})/1 \text{ а.е.м.}$$

Средняя масса атома рассчитывается с учетом распространенности ***изотопов*** элемента в земной коре.

Элемент фтор в земной коре представлен единственным изотопом: ^{19}F, поэтому относительная атомная масса фтора равна относительной массе атома ^{19}F:

$$A_r(F) = 19{,}0.$$

Элемент магний в земной коре представлен тремя изотопами: ^{24}Mg (79%), ^{25}Mg (10%), ^{26}Mg (11%), поэтому относительная атомная масса магния равна

$$A_r(Mg) = 0{,}79 \cdot 24 + 0{,}10 \cdot 25 + 0{,}11 \cdot 26 = 24{,}32.$$

Наибольшим числом природных изотопов (10) отличается олово. Девять природных изотопов имеет ксенон.

Абсолютная масса атома равна относительной атомной массе, умноженной на 1 а.е.м.:

$$m(\text{атома}) = A_r \cdot 1 \text{ а.е.м.}$$

Относительная молекулярная масса молекулы M_r — безразмерная величина, равная отношению массы молекулы к 1 а.е.м.

$$M_r = m(\text{молекулы})/1 \text{ а.е.м.}$$

Относительная молекулярная масса равна сумме относительных масс атомов, входящих в состав молекулы.

Абсолютная масса молекулы равна относительной молекулярной массе, умноженной на 1 а.е.м.:

$$m(\text{молекулы}) = M_r \cdot 1 \text{ а.е.м.}$$

МОЛЬ — основная единица количества вещества. Моль — это количество вещества, которое содержит столько же частиц (молекул, атомов, ионов, электро-

нов), сколько атомов углерода содержится в 12 г изотопа ^{12}C.

Масса одного атома ^{12}C равна 12 а.е.м. ($12 \cdot 1{,}66057 \cdot 10^{-24}$ г), поэтому число атомов углерода в 12 г изотопа ^{12}C равно

$$N_A = 12\ \text{г}/(12 \cdot 1{,}66057 \cdot 10^{-24}\ \text{г}) =$$
$$= 1/(1{,}66057 \cdot 10^{-24}) = 6{,}0221 \cdot 10^{23}.$$

Один моль вещества содержит $6{,}0221 \cdot 10^{23}$ частиц этого вещества. Физическая величина N_A называется *постоянной Авогадро* и имеет размерность $[N_A]$ = моль$^{-1}$.

Массу одного моля вещества называют *молярной массой* (обозначается M). Численные значения молярной массы M и относительной молекулярной массы M_r равны, однако первая величина имеет размерность $[M]$ = г/моль, а вторая безразмерна:

$$M = N_A \cdot m(\text{молекулы}) = N_A \cdot M_r \cdot 1\ \text{а.е.м.} =$$
$$= (N_A \cdot 1\ \text{а.е.м.}) \cdot M_r = M_r.$$

Например, относительная молекулярная масса воды равна $M_r(H_2O) = 18$, а молярная масса равна $M(H_2O)$ = = 18 г/моль.

Количество вещества (т. е. число молей, ν), содержащееся в образце массой m г, определяется по формуле

$$\nu = m/M.$$

Если образец содержит N частиц вещества, то количество вещества (в молях) в этом образце можно определить по формуле

$$\nu = N/N_A.$$

ЗАКОН СОХРАНЕНИЯ МАССЫ (М. Ломоносов, 1748; А. Лавуазье, 1789). Масса всех веществ, вступивших в химическую реакцию, равна массе всех продуктов реакции.

Закон сохранения массы подтверждает, что атомы являются неделимыми и при химических реакциях не изменяются. Молекулы при реакции обмениваются атомами, но общее число атомов каждого вида не изменяется, и поэтому общая масса веществ в процессе реакции сохраняется.

Закон сохранения массы не выполняется в ядерных реакциях, где справедлив более общий закон: *закон сохранения энергии*, который утверждает, что энергия изолированной системы постоянна. При любых процессах в изолированной системе энергия не производится и не уничтожается, она может только переходить из одной формы в другую. Например, энергия химического взаимодействия может переходить в энергию излучения.

Одной из форм энергии является энергия покоя, которая связана с массой соотношением Эйнштейна

$$E_0 = m_0 c^2,$$

где $c = 3 \cdot 10^8$ м/с — скорость света в вакууме. Это соотношение показывает, что масса может переходить в энергию и наоборот.

В обычных химических реакциях изменение массы, вызванное выделением или поглощением энергии, практически незаметно. Энергетические эффекты химических реакций эквивалентны изменению массы на величину порядка 10^{-12} кг/моль.

ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЗАКОН (Д. И. Менделеев, 1869): свойства простых веществ, а также формы и свойства соединений элементов находятся в периодической зависимости от заряда ядра элемента.

1 марта 1869 г. этот закон был сформулирован Менделеевым в виде следующих основных положений:

1. Элементы, расположенные по величине атомного веса, представляют явственную периодичность свойств.

2. Дóлжно ожидать открытия еще многих неизвестных простых тел, например, сходных с Al и Si элементов с атомным весом 65—75.

3. Величина атомного веса элемента иногда может быть исправлена, зная его аналогии.

4. Некоторые аналогии элементов открываются по величине веса их атомов.

Первое положение было известно еще до Менделеева, однако именно Менделеев придал ему характер всеобщего закона, предсказав на его основе существование еще не открытых элементов, изменив атомные веса ряда элементов и расположив некоторые элементы в таблице вопреки их атомным весам, но в полном соответствии с их свойствами (главным образом, валентностью). Положения (2)—(4) открыты только Менделеевым и являются логическими следствиями из периодического закона.

Физическое обоснование периодического закона заключается в периодическом изменении электронного строения атомов при увеличении заряда атома (глава 2).

ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ЭЛЕМЕНТОВ — графическое изображение Периодического закона.

Существуют два основных варианта изображения Периодической системы: короткий вариант более распространен в нашей стране, тогда как длинный вариант чаще используется в западных странах.

В коротком варианте Периодическая система состоит из 7 периодов (10 рядов) и 8 групп. *Периодом* называется наименьшая последовательность элементов, начинающаяся щелочным металлом (или водородом) и заканчивающаяся благородным газом. Первый период содержит 2 элемента, второй и третий — по 8, четвертый и пятый — по 18, шестой — 32 и седьмой (незавершенный) — 26 элементов. В малых периодах с увеличением порядкового номера усиливаются неметаллические свойства элементов.

Группой называют совокупность элементов с одинаковым значением максимальной валентности, равным номеру группы. Каждая группа состоит из *главной* и *побочной* подгрупп. В главных подгруппах с увеличением порядкового номера усиливаются металлические свойства элементов. Все элементы *побочных подгрупп* (*переходные элементы*) — металлы.

ГАЗОВЫЕ ЗАКОНЫ — следствия из уравнения состояния идеальных газов, которые имеют важное значение в химии.

Физическое состояние каждого вещества описывается тремя параметрами: температурой T, объемом V и давлением p. Для газов эти параметры связаны *урав-*

нением Клапейрона — Менделеева (уравнением состояния идеального газа):

$$pV = \nu RT$$

или

$$pV = (m/M) \cdot RT,$$

где ν — количество газа (в молях), $R = 8{,}314$ Дж/(моль · К) = = 0,0821 л·атм/(моль · К) — *универсальная газовая постоянная*, m — масса газа, M — его молярная масса.

Это уравнение позволяет найти количество вещества газа по его объему:

$$\nu = PV/(RT)$$

или

$$\nu = V/V_m,$$

где $V_m = RT/p$ — *молярный объем* газа.

При заданных температуре и давлении этот объем одинаков для всех газов независимо от их химической природы. При *нормальных условиях* (давление $p_0 = 1$ атм = 101,3 кПа и температура $T_0 = 273{,}15$ К = 0 °С) молярный объем газов равен

$$V_m = RT_0/p_0 = 8{,}314 \cdot 273{,}15/101{,}325 = 22{,}413 \text{ л/моль}.$$

Для постоянного количества газа (ν = const) уравнение Клапейрона — Менделеева сводится к *объединенному газовому закону*:

$$pV/T = \text{const}.$$

Для одного моля газа постоянная в правой части уравнения равна *универсальной газовой постоянной*.

Для химии наиболее важное следствие уравнения состояния идеального газа — *закон Авогадро*:

В равных объемах газов при заданных температуре и давлении содержится одинаковое число молекул. Объемы газов прямо пропорциональны их количествам:

$$V_1/V_2 = \nu_1/\nu_2.$$

Объединение закона Авогадро и основного закона стехиометрии приводит к закону объемных отношений, который можно выразить следующим образом:

В газовых реакциях отношение объемов реагирующих веществ равно отношению соответствующих коэффициентов в уравнении реакции.

С помощью закона Авогадро можно найти относительную плотность двух газов. Если имеются одинаковые объемы (и, следовательно, одинаковые количества) двух газов — А и В, то отношение их плотностей равно отношению масс, которое при одинаковых количествах равно отношению молярных масс:

$$\frac{\rho(B)}{\rho(A)} = \frac{m(B)/V}{m(A)/V} = \frac{m(B)}{m(A)} = \frac{\nu \cdot M(B)}{\nu \cdot M(A)} = \frac{M(B)}{M(A)}.$$

Это отношение называют *относительной плотностью газа* В по газу А:

$$D_A(B) = \frac{\rho(B)}{\rho(A)} = \frac{M(B)}{M(A)}.$$

Например, кислород тяжелее водорода в 16 раз, поскольку плотность кислорода по водороду равна

$$D_{H_2}(O_2) = M(O_2)/M(H_2) = 32/2 = 16.$$

Абсолютную плотность газа можно найти с помощью уравнения Клапейрона—Менделеева:

$$\rho = m/V = pM/RT = (p/RT) \cdot M.$$

Плотность смеси газов определяется *средней молярной массой*, которую находят как отношение общей массы смеси к общему количеству вещества:

$$M_{ср} = m/\nu = \frac{\nu_1 \cdot M_1 + \ldots + \nu_n \cdot M_n}{\nu_1 + \ldots + \nu_n} =$$

$$= \frac{V_1 \cdot M_1 + \ldots + V_n \cdot M_n}{V_1 + \ldots + V_n} = \varphi_1 \cdot M_1 + \ldots + \varphi_n \cdot M_n,$$

где V — объем газа, φ — его объемная доля в смеси.

Пример. Воздух содержит 21% O_2, 78% N_2 и 1% Ar по объему. Средняя молярная масса воздуха равна

$$M_{ср}(\text{возд.}) = 0{,}21 \cdot 32 + 0{,}78 \cdot 28 + 0{,}01 \cdot 40 = \\ = 29{,}0 \text{ г/моль}.$$

Глава 2. СТРОЕНИЕ АТОМА. ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЗАКОН

АТОМ — сложная частица, состоящая из положительно заряженного ядра и отрицательно заряженных электронов. Сложное строение атома было установлено в результате следующих опытов:

1) открытие радиоактивности (А. Беккерель, 1896) и установление природы α-, β- и γ-частиц, испускаемых атомами;

2) открытие электрона (Дж. Дж. Томсон, 1897);

3) опыты по рассеянию α-частиц на атомах (Э. Резерфорд, 1911).

На основе этих опытов была сформулирована простейшая модель атома — планетарная *модель Резерфорда*. Ее основные положения:

1. В центре атома находится положительно заряженное ядро, занимающее ничтожную часть пространства внутри атома.

2. Весь положительный заряд и почти вся масса атома сосредоточены в его ядре.

3. Вокруг ядра вращаются *электроны*. Их число равно положительному заряду ядра.

§ 2.1. Ядро атома

ЯДРО АТОМА — положительно заряженная центральная часть атома, в которой сосредоточена основная часть массы атома. Радиус ядра примерно равен 10^{-13} см. Ядро состоит из элементарных частиц двух типов: *протонов* (их число обозначается *Z*) и *нейтронов* (их число обозначается *N*). Общее название этих частиц — *нуклоны*. Общее число нуклонов в ядре называют *массовым числом А*:

$$A = Z + N.$$

Таблица 2.1

Свойства элементарных частиц, образующих атом

Частица	Открытие	Заряд		Масса	
		Кл	отн. ед.	г	а.е.м.
Электрон	Дж. Дж. Томсон, 1897	$-1{,}6 \cdot 10^{-19}$	−1	$9{,}10 \cdot 10^{-28}$	0,00055
Протон	Э. Резерфорд, 1920	$+1{,}6 \cdot 10^{-19}$	+1	$1{,}67 \cdot 10^{-24}$	1,00728
Нейтрон	Дж. Чедвик, 1932	0	0	$1{,}67 \cdot 10^{-24}$	1,00866

Заряд ядра Z равен числу протонов в ядре и *атомному номеру* (порядковому номеру элемента в периодической таблице) (закон Г. Мозли, 1913). Вид атомов, характеризующихся одним и тем же зарядом ядра, называют *химическим элементом*.

Различные виды атомов имеют общее название — *нуклиды*. В обозначении нуклидов порядковый

номер элемента пишут слева внизу от символа нуклида, а массовое число — слева вверху: $^{A}_{Z}X$ (например, $^{16}_{8}O$).

Нуклиды с одинаковым *Z*, но различными *A* и *N*, называют *изотопами*. Изотопы — это атомы одного и того же элемента, имеющие разную массу (массовое число). Химические свойства изотопов идентичны, некоторые физические свойства незначительно различаются. Обычно изотопы различных элементов не имеют специальных названий. Единственным исключением является водород, изотопы которого имеют специальные химические символы и названия:

^{1}H — протий, ^{2}D — дейтерий, ^{3}T — тритий.

Масса ядра всегда меньше суммы масс протонов и нейтронов, его образующих. Разницу между этими величинами называют *дефектом массы*:

$$\Delta m = Z \cdot m(p) + N \cdot m(n) - m(\text{ядра}).$$

При образовании ядра из протонов и нейтронов часть массы превращается в энергию, которую называют *энергией связи ядра*. Эта энергия связана с дефектом массы соотношением Эйнштейна:

$$E = \Delta m c^2$$

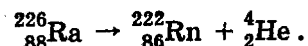
($c = 3 \cdot 10^8$ м/с — скорость света).

РАДИОАКТИВНОСТЬ — способность некоторых ядер самопроизвольно превращаться в другие ядра. Неустойчивых радиоактивных изотопов известно более 1400.



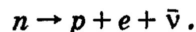
Существуют три основных вида самопроизвольных ядерных превращений.

1. *α-Распад*. Ядро испускает α-частицу, которая представляет собой ядро атома гелия ^{4}He и состоит из двух протонов и двух нейтронов. При α-распаде массовое число изотопа уменьшается на 4, а заряд ядра — на 2, например:



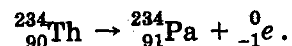
$$^{226}_{88}Ra \rightarrow \, ^{222}_{86}Rn + \, ^{4}_{2}He.$$

2. *β-Распад*. В неустойчивом ядре нейтрон превращается в протон; при этом ядро испускает электрон (β-частицу) и антинейтрино:



$$n \rightarrow p + e + \bar{\nu}.$$

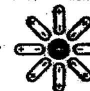
При β-распаде массовое число изотопа не изменяется, поскольку общее число протонов и нейтронов сохраняется, а заряд ядра увеличивается на 1, например:



$$^{234}_{90}Th \rightarrow \, ^{234}_{91}Pa + \, ^{0}_{-1}e.$$

3. *γ-Распад*. Возбужденное ядро испускает электромагнитное излучение с очень малой длиной волны и очень высокой частотой (γ-излучение); при этом энергия ядра уменьшается, массовое число и заряд ядра остаются неизменными.

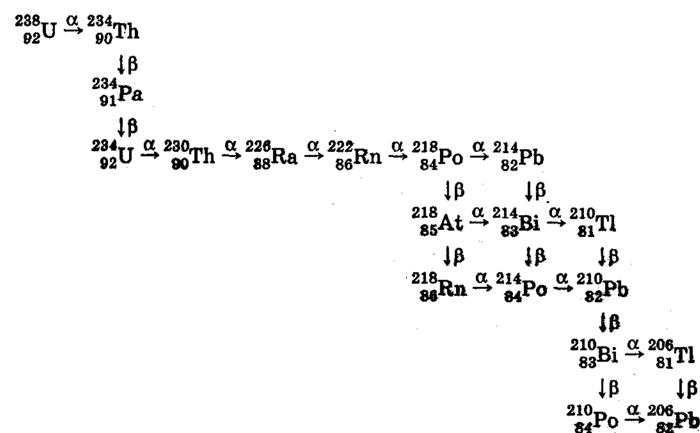
Скорости распада радиоактивных ядер сильно отличаются от одного изотопа к другому и не зависят от внешних условий, таких, например, как температура. Каждый радиоактивный элемент характеризуется периодом полураспада $T_{1/2}$, т. е. *временем, за которое самопроизвольно распадается половина атомов исходного вещества*. Так, для урана ^{238}U период



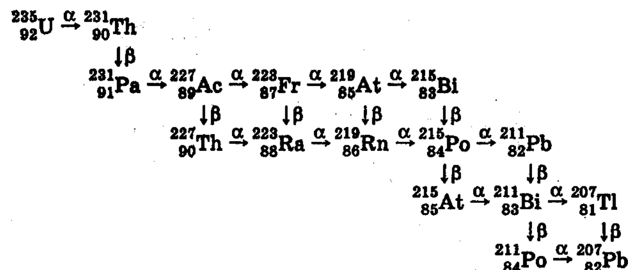
полураспада $T_{1/2} = 4{,}5 \cdot 10^{9}$ лет. Уран-238 распадается достаточно медленно. Для радия ^{226}Ra период полураспада $T_{1/2} = 1600$ лет, поэтому активность радия больше, чем урана. Чем меньше период полураспада, тем быстрее протекает радиоактивный распад. Для разных изотопов период полураспада может изменяться от 10^{-10} с до 10^{10} лет.

Радиоактивные ряды — группы изотопов, последовательно возникающих при распаде долгоживущих природных радиоактивных изотопов. Каждый ряд заканчивается стабильным изотопом. Известны три природных радиоактивных ряда:

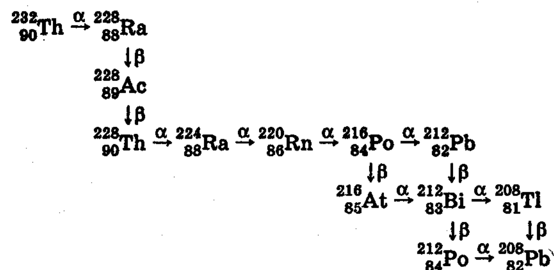
1. Ряд урана-238 ($T_{1/2} = 4{,}5$ млрд. лет) заканчивается изотопом ^{206}Pb. Некоторые изотопы могут подвергаться одновременно α- и β-распаду. Атомные массы всех изотопов в этом ряду описываются выражением $4n + 2$:



2. Ряд урана-235 ($T_{1/2}$ = 710 млн. лет) заканчивается изотопом ^{207}Pb. Атомные массы всех изотопов в этом ряду описываются выражением $4n + 3$:



3. Ряд тория-232 ($T_{1/2}$ = 13,9 млрд. лет) заканчивается изотопом ^{208}Pb. Атомные массы всех изотопов в этом ряду описываются выражением $4n$:

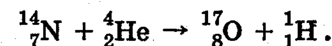


Закон радиоактивного распада описывает скорость, с которой распадается радиоактивный изотоп, и связывает значение массы $m(t)$ изотопа в момент времени t с начальной массой m_0:

$$m(t) = m_0 \cdot (1/2)^{t/T_{1/2}},$$

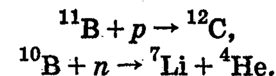
где $T_{1/2}$ — период полураспада.

ЯДЕРНЫЕ РЕАКЦИИ — *искусственные* превращения ядер, происходящие при их бомбардировке другими ядрами или элементарными частицами. Первая ядерная реакция была осуществлена Э. Резерфордом в 1919 г. при бомбардировке ядер азота α-частицами:



$$^{14}_{7}N + {}^{4}_{2}He \rightarrow {}^{17}_{8}O + {}^{1}_{1}H.$$

Кроме того, для осуществления искусственных превращений часто используют протоны или нейтроны:



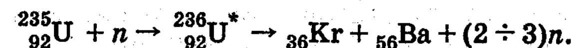
$$^{11}B + p \rightarrow {}^{12}C,$$
$$^{10}B + n \rightarrow {}^{7}Li + {}^{4}He.$$

В любых ядерных реакциях сумма массовых чисел (сумма индексов слева вверху) реагентов и продуктов всегда одинакова. То же самое относится и к зарядам ядер (индексы слева внизу, которые часто не указываются).

С помощью ядерных реакций были синтезированы неизвестные ранее элементы: технеций, франций, астат, а также все элементы с порядковыми номерами от 93 до 112.

Выделяют два основных типа ядерных реакций: деление и синтез.

Деление ядер — ядерная реакция, которая состоит в расщеплении тяжелых ядер на более легкие под действием нейтронов. Например, под действием медленных нейтронов ядро урана-235 распадается на две части: ядра криптона и бария:

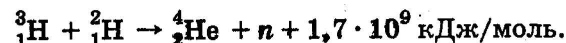


$$^{235}_{92}U + n \rightarrow {}^{236}_{92}U^{*} \rightarrow {}_{36}Kr + {}_{56}Ba + (2 \div 3)n.$$

При этом выделяется несколько нейтронов, которые в свою очередь будут вызывать деление других ядер и т. д. В результате число нейтронов после каждого акта деления будет увеличиваться в несколько раз, и начнется цепная реакция, которая приведет к выделению большого количества энергии. На реакциях деления ядер работают все атомные электростанции.

Ядерный синтез — реакция слияния легких ядер в более тяжелые, сопровождающаяся выделением огромного количества энергии.

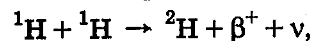
Пример:



$$^{3}_{1}H + ^{2}_{1}H \rightarrow ^{4}_{2}He + n + 1{,}7 \cdot 10^{9} \text{ кДж/моль.}$$

Ядерный синтез — основной источник энергии Солнца и других звезд.

Источником солнечной энергии служит следующая последовательность реакций ядерного синтеза:



$$^{1}H + ^{1}H \rightarrow ^{2}H + \beta^{+} + \nu,$$



$$^{2}H + ^{1}H \rightarrow ^{3}He + \gamma,$$



$$^{3}He + ^{3}He \rightarrow ^{4}He + 2^{1}H,$$

где β^{+} — позитрон (антиэлектрон), ν — нейтрино, γ — гамма-излучение. Суммарное уравнение процесса горения водорода на Солнце имеет следующий вид:



$$4^{1}H \rightarrow ^{4}He + 2\beta^{+} + 2\nu.$$

В результате этой реакции при превращении 1 г водорода в гелий выделяется энергия $5{,}6 \cdot 10^{11}$ Дж, которая в 4 млн. раз больше, чем теплота, выделяющаяся при сгорании 1 г водорода в кислороде.

§ 2.2. Электронные конфигурации атомов

ЭЛЕКТРОН (e) — элементарная частица, входящая в состав атома. Заряд $-1{,}6 \cdot 10^{-19}$ Кл (−1 элементарный заряд), масса 0,0005486 а.е.м (1/1836 массы протона), спин 1/2. Открыт Дж. Дж. Томсоном в 1897 г. Движение электрона в атоме подчиняется законам *квантовой механики*.

ТЕОРИЯ БОРА — квантовая теория, описывающая движение электрона в атоме водорода. Предложена в 1913 г. датским физиком Н. Бором. Бор рассматривал электрон как частицу, которая двигается вокруг ядра по окружности. В основе теории лежат два постулата.

1. Электрон может вращаться вокруг ядра не по произвольным, а только по строго определенным (стационарным) круговым орбитам. При движении электрон не излучает энергию. Радиус орбиты r и скорость электрона v связаны *квантовым соотношением Бора*:

$$mvr = n\hbar,$$

где m — масса электрона, n — номер орбиты ($n = 1, 2, \ldots, \infty$), $\hbar = 1{,}05 \cdot 10^{-34}$ Дж · с — постоянная Планка.

2. Атом испускает или поглощает электромагнитное излучение только при переходе с одной орбиты на другую. Частота излучения ν связана с энергиями орбит E_1 и E_2 соотношением Планка:

$$E_1 - E_2 = h\nu,$$

где $h = 2\pi\hbar$.

Энергия электрона на n-й орбите равна:

$$E_n = -\frac{me^4}{2\hbar^2} \cdot \frac{1}{n^2},$$

где e — заряд электрона.

Теория Бора принципиально отличается от более ранних теорий строения атома тем, что в ней некоторые физические величины (например, энергия) могут принимать не любые, а только некоторые (дискретные) значения. В этой теории впервые введено понятие «квантовое число» (номер орбиты).

Для атомов, содержащих больше одного электрона, теория Бора не дает удовлетворительных результатов. Движение электронов в них можно описать только на основе квантовой механики.

КВАНТОВАЯ МЕХАНИКА — это физическая теория, устанавливающая законы движения микрочастиц, в частности, электронов и ядер. Основные отличия квантовой механики от классической механики, описывающей движение макроскопических частиц:

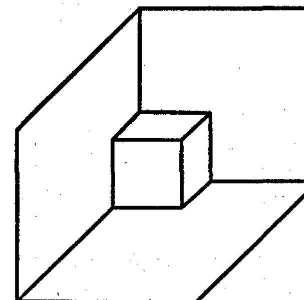
1. Некоторые физические величины, например, положение и скорость частицы, в квантовой механике невозможно определить точно, а можно лишь рассчитать вероятность того, что они будут принимать определенные значения. Это означает, что квантовое описание имеет *вероятностный* характер.

2. Некоторые физические величины (например, энергия) в квантовой механике изменяются не непрерывно, а могут принимать лишь некоторые дискретные значения.

КВАНТОВЫЕ СВОЙСТВА ЭЛЕКТРОНА. Электрон как микрочастица обладает двумя специфическими свойствами:

1) Он имеет *двойственную (корпускулярно-волновую) природу*. В разных экспериментах электрон может вести себя и как частица, и как волна: подобно частице, электрон обладает определенной массой и зарядом; в то же время электрон проявляет волновые свойства; например, характеризуется способностью к дифракции.

Наглядно представить двойственную природу электрона можно с помощью картинки с двойным изображением:



В зависимости от того, как на нее посмотреть, можно увидеть либо кубик, лежащий в левом нижнем углу комнаты, либо большой куб с вырезанным в нижнем углу маленьким кубиком. Точно так же электрон может проявлять свойства частицы или волны в зависимости от того, как на него посмотреть.

Связь между корпускулярными и волновыми свойствами электрона выражается *соотношением де Бройля*:

$$\lambda = h/p,$$

где λ — длина волны электрона, p — его импульс, т. е. произведение массы на скорость, h — постоянная Планка.

2) *Принцип неопределенности Гейзенберга*: положение и скорость электрона невозможно одновременно измерить с абсолютной точностью. Чем точнее измерение импульса, тем больше неопределенность в координате, и наоборот. Это свойство связано с тем, что ввиду микроскопичности электрона измерение одних его свойств вызывает большое воздействие на другие свойства; чем точнее измерение, тем больше воздействие.

Связь между погрешностями измерения координаты Δx и скорости Δv электрона выражается *соотношением неопределенностей*:

$$\Delta x \cdot m \cdot \Delta v > \frac{h}{4\pi}.$$

Из этого соотношения следует, что движение электрона в атоме нельзя описать с помощью траектории, так как координата и скорость точно не определены. Самое большее, что можно узнать про электрон с помощью квантовой механики, — это рассчитать *вероятность* его нахождения в разных областях. Квантовая механика говорит о том, что электрон может находиться в любой точке пространства, но вероятность его пребывания в различных точках неодинакова. Эта вероятность описывается понятием *«орбиталь»*.

АТОМНАЯ ОРБИТАЛЬ — это функция, зависящая от трех пространственных координат, $\psi(x, y, z)$, которая описывает вероятность нахождения электрона в разных точках пространства вокруг ядра атома. Эту функцию называют *волновой функцией* электрона. Квадрат модуля волновой функции $|\psi(x, y, z)|^2$ пропорционален *вероятности* нахождения электрона в точке с координатами x, y, z.

Для нахождения волновой функции надо решить основное уравнение квантовой механики — *уравнение Шредингера*. Для электрона в атоме водорода это уравнение имеет вид

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2}+\frac{\partial^2\psi}{\partial y^2}+\frac{\partial^2\psi}{\partial z^2}\right)-\frac{e^2}{\sqrt{x^2+y^2+z^2}}\cdot\psi = E\cdot\psi,$$

где e — заряд электрона, m — его масса, E — энергия. Это уравнение имеет решение не при всех значениях E, а только при некоторых дискретных значениях.

Существует более простая интерпретация понятия «орбиталь». Можно считать, что электрон, двигаясь в атоме, образует так называемое *электронное облако*. *Орбиталью* можно назвать область пространства, где чаще всего находится электрон.

Орбитали характеризуются квантовыми числами.

КВАНТОВЫЕ ЧИСЛА полностью описывают состояние электрона в атоме.

1) *Главное* квантовое число n определяет общую энергию электрона на данной орбитали (номер энергетического уровня). Оно может принимать любые целые значения, начиная с единицы:

$$n = 1, 2, 3, \ldots, \infty.$$

Главное квантовое число, равное ∞, означает, что электрон улетает из атома и атом превращается в ион.

Совокупность всех орбиталей с одним и тем же значением n называют *энергетическим уровнем*, или *оболочкой*. Уровни с номерами $n = 1, 2, 3, \ldots$ обозначают K, L, M и далее по алфавиту. Уровень с номером n содержит n^2 орбиталей (максимальное число электронов — $2n^2$).

2) *Орбитальное (побочное)* квантовое число l характеризует форму электронной орбитали. При за-



данном главном квантовом числе n орбитальное квантовое число может принимать любые целые значения от 0 до $n - 1$:

$$l = 0, 1, \ldots, n - 1,$$

всего — n разных значений.

Орбитали с $l = 0$ называют *s-орбиталями*, $l = 1$ — *p-орбиталями*, $l = 2$ — *d-орбиталями*, $l = 3$ — *f-орбиталями*.

Орбитали с более высокими значениями l обозначают в алфавитном порядке: $l = 4 - g$, $l = 5 - h$ и т. д.

Форма *s*-, *p*-, *d*- и *f*-орбиталей представлена на рис. 2.1.

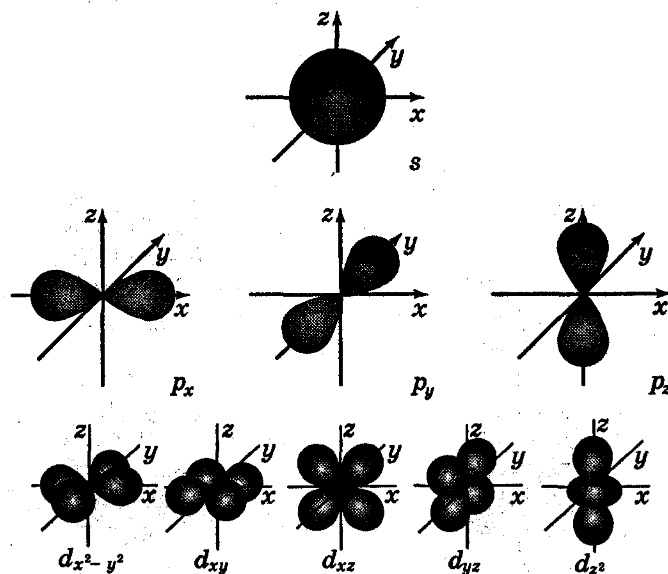
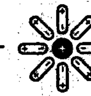


Рис. 2.1а. Форма *s*-, *p*-, *d*-орбиталей.



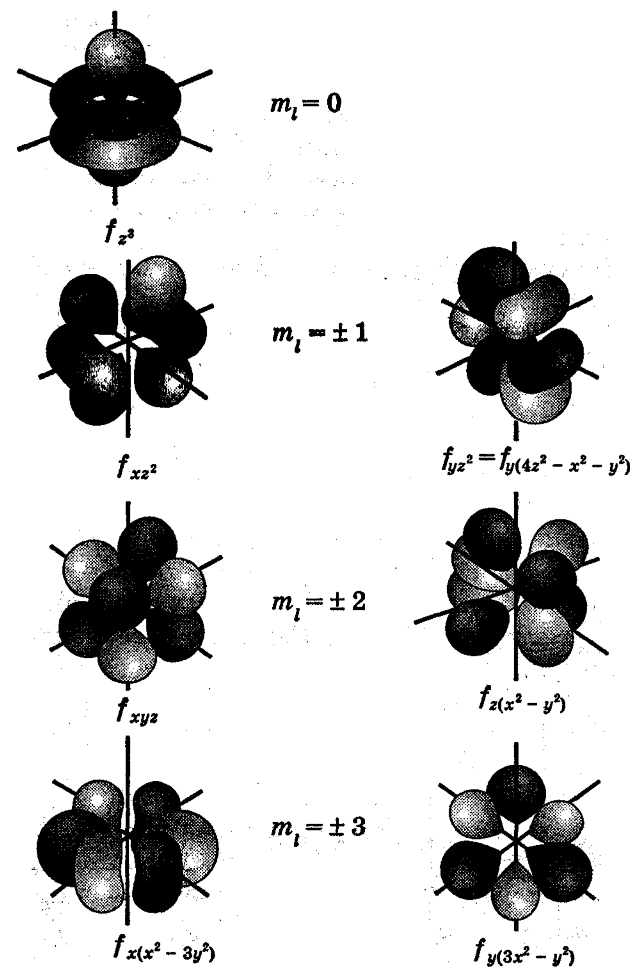


Рис. 2.1б. Форма *f*-орбиталей.

Совокупность всех орбиталей с одинаковыми значениями n и l называют *подуровнем*, например, 3*s*-подуровень, 4*p*-подуровень и т. д. Подуровень с квантовым числом l содержит $(2l + 1)$ орбиталей (максимальное число электронов — $(4l + 2)$).

3) *Магнитное* квантовое число m_l характеризует ориентацию орбитали в пространстве. При заданном числе l оно может принимать любые целые значения от $-l$ до $+l$, включая 0:

$$m_l = -l, -l + 1, \ldots, 0, \ldots, l - 1, l,$$

всего $(2l + 1)$ значений.

Указанные три квантовых числа характеризуют орбиталь, на которой находится электрон. Следующие два квантовых числа характеризуют собственно электрон.

4) *Спин S* — собственный момент импульса электрона. Это — чисто квантовое свойство электрона, которое не имеет классических аналогов и не связано с движением в пространстве. Спин всех электронов равен $S = 1/2$.

5) *Магнитное спиновое* число m_s — проекция спина на ось z. Она может иметь лишь два значения:

$$m_s = \pm 1/2.$$

Поскольку спин электрона S — величина постоянная, его обычно не включают в набор квантовых чисел, характеризующих движение электрона в атоме, и говорят о *четырех* квантовых числах.

Квантовые числа электрона на низших подуровнях атомов приведены в табл. 2.2.

Таблица 2.2

Квантовые числа электронов на низших подуровнях

Уровень	n	Подуровень	l	Орбиталь	m_l	Проекция спина, m_s		Максимальное число электронов	
K	1	1*s*	0	1*s*	0	+1/2	−1/2	2	2
L	2	2*s*	0	2*s*	0	+1/2	−1/2	2	8
		2*p*	1	$2p_x$	−1	+1/2	−1/2	6	
				$2p_y$	0	+1/2	−1/2		
				$2p_z$	+1	+1/2	−1/2		
M	3	3*s*	0	3*s*	0	+1/2	−1/2	2	18
		3*p*	1	$3p_x$	−1	+1/2	−1/2	6	
				$3p_y$	0	+1/2	−1/2		
				$3p_z$	+1	+1/2	−1/2		
		3*d*	2	$3d_{xy}$	−2	+1/2	−1/2	10	
				$3d_{xz}$	−1	+1/2	−1/2		
				$3d_{yz}$	0	+1/2	−1/2		
				$3d_{x^2-y^2}$	+1	+1/2	−1/2		
				$3d_{z^2}$	+2	+1/2	−1/2		

ЭЛЕКТРОННАЯ КОНФИГУРАЦИЯ АТОМА — распределение электронов в атоме по орбиталям. Оно определяется тремя принципами.

1. Принцип Паули: в атоме не может быть двух электронов, у которых все четыре квантовые числа были бы одинаковы.

У любых двух электронов хотя бы одно из квантовых чисел — n, l, m_l и m_s — должно различаться. Если два электрона находятся на одной орбитали, то числа n, l и m_l у них одинаковы. Следовательно, электроны должны отличаться проекцией спина: один электрон имеет $m_s = +1/2$, другой — $m_s = -1/2$. Поскольку магнитное спиновое число может принимать только два значения, то *на каждой орбитали может находиться не более двух электронов.*

2. Принцип наименьшей энергии определяет последовательность заполнения орбиталей электронами: в основном состоянии атома каждый электрон располагается так, чтобы его энергия была минимальной.

Основное состояние — это наиболее устойчивое состояние атома, в котором электроны занимают орбитали с наименьшей энергией.

Для того чтобы применять этот принцип, надо знать относительные энергии орбиталей. В большинстве атомов и ионов энергия орбиталей увеличивается в ряду (рис. 2.2):

$$1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d < 4p < 5s < 4d <$$
$$< 5p < 6s < 4f < 5d < 6p < 7s < 5f < 6d < 7p.$$

В атоме водорода и ионах с одним электроном — He^+, Li^{++} и др. — энергия орбиталей изменяется следующим образом:

$$1s < 2s = 2p < 3s = 3p = 3d < 4s = 4p = 4d = 4f < \ldots .$$

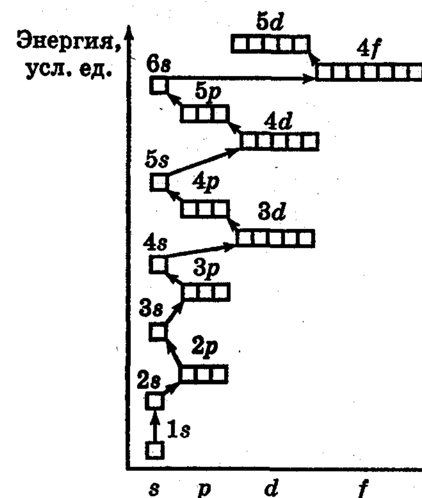
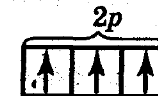
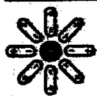


Рис. 2.2.
Схема заполнения электронами энергетических уровней и подуровней.

В этих частицах энергия всех орбиталей на заданном энергетическом уровне одинакова.

3. Правило Хунда: в основном состоянии атом имеет максимально возможное число неспаренных электронов в пределах определенного подуровня. Например, если на $2p$-подуровне находятся три электрона, то они должны находиться на трех разных орбиталях:





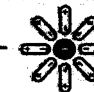
В этом случае суммарный спин максимален и равен

$$3/2 = 1/2 + 1/2 + 1/2.$$

Принцип наименьшей энергии и правило Хунда могут нарушаться в *возбужденных состояниях* атома, где электроны могут занимать любые существующие орбитали. Принцип Паули справедлив всегда в любых электронных состояниях.

Электронные конфигурации первых десяти элементов

Атом	Орбитали			Электронная конфигурация
	1s	2s	2p	
H	↑	□	□ □ □	$1s^1$
He	↑↓	□	□ □ □	$1s^2$
Li	↑↓	↑	□ □ □	$1s^2 2s^1$
Be	↑↓	↑↓	□ □ □	$1s^2 2s^2$
B	↑↓	↑↓	↑ □ □	$1s^2 2s^2 2p^1$
C	↑↓	↑↓	↑ ↑ □	$1s^2 2s^2 2p^2$
N	↑↓	↑↓	↑ ↑ ↑	$1s^2 2s^2 2p^3$
O	↑↓	↑↓	↑↓ ↑ ↑	$1s^2 2s^2 2p^4$
F	↑↓	↑↓	↑↓ ↑↓ ↑	$1s^2 2s^2 2p^5$
Ne	↑↓	↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓	$1s^2 2s^2 2p^6$



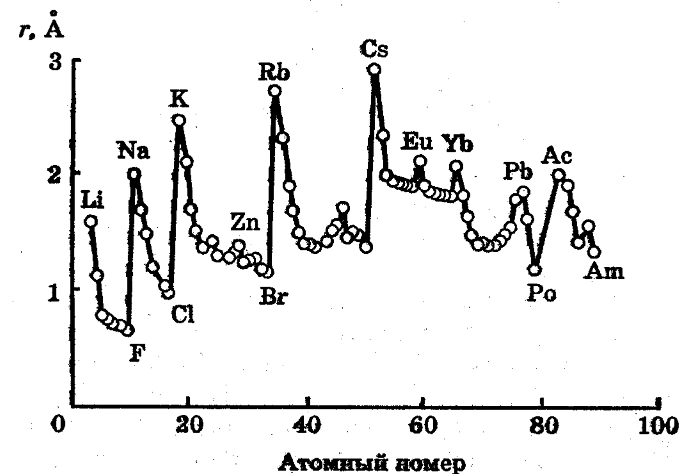
§ 2.3. Периодический закон

ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЗАКОН (Д. И. Менделеев, 1869): свойства простых веществ, а также формы и свойства соединений элементов находятся в периодической зависимости от заряда ядра элемента.

Химические свойства элементов и их соединений определяются строением электронной оболочки атома. Наибольшее значение имеет конфигурация внешнего энергетического уровня, на котором расположены *валентные электроны*. При увеличении заряда ядра увеличивается общее число электронов и периодически изменяется конфигурация валентных электронов, что приводит к периодическому изменению свойств элементов.

Периодические свойства элементов

1. Радиус атома (r) и атомный объем.



2. Потенциал ионизации — энергия, необходимая для отрыва наиболее слабо связанного электрона от атома: $X \rightarrow X^+ + e$. Наименьшие потенциалы ионизации — у щелочных металлов, наибольшие — у инертных газов.

3. Сродство к электрону — энергия, которая выделяется при присоединении электрона к атому: $X + e \rightarrow X^-$. Наибольшее сродство к электрону — у галогенов, наименьшее (иногда отрицательное) — у металлов.

4. Электроотрицательность — способность атома притягивать к себе электронную пару химической связи.

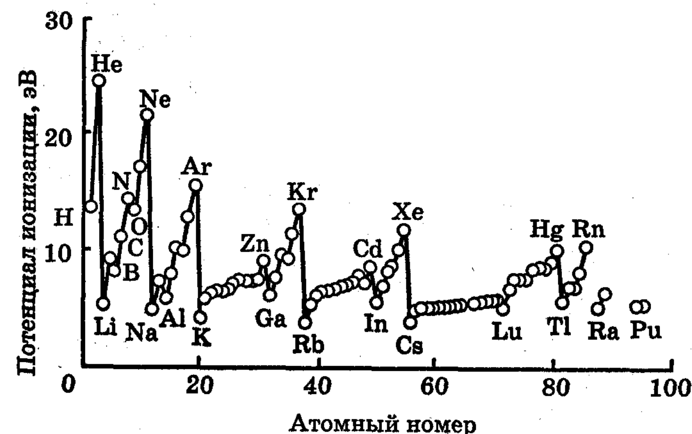
5. Степени окисления.

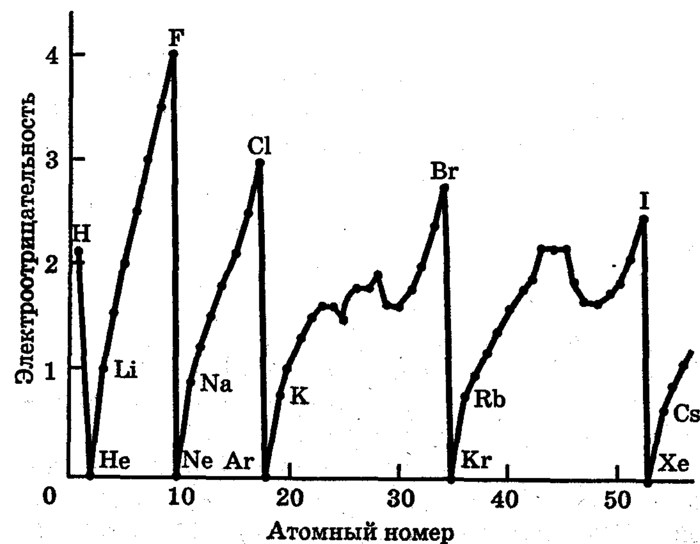
6. Физические свойства соединений (плотность, температуры плавления и кипения).

ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ЭЛЕМЕНТОВ — графическое изображение Периодического закона. Она состоит из 7 периодов (10 рядов) и 8 групп.

Период — совокупность элементов с одинаковым максимальным значением главного квантового числа валентных электронов, равным номеру периода. Номер периода равен числу заполненных энергетических уровней. Все элементы одного и того же периода имеют разную конфигурацию валентных электронов, но одинаковое число энергетических уровней.

Каждый период начинается щелочным металлом (первый период — водородом) и заканчивается инертным газом. Первый период содержит 2 элемента, второй и третий — по 8, четвертый и пятый — по 18, шестой — 32 и седьмой (незавершенный) — 26 элементов.





В малых периодах с увеличением порядкового номера увеличивается число валентных электронов на внешнем уровне и усиливаются неметаллические свойства элементов.

Группа — совокупность элементов с одинаковым числом валентных электронов, равным номеру группы. Каждая группа состоит из *главной* и *побочной* подгрупп. Элементы *главных подгрупп* имеют валентные *s*- или *p*-электроны.

Элементы одной и той же главной подгруппы имеют одинаковое число валентных электронов и одинаковую их конфигурацию, но разное число заполненных энергетических уровней. В главных подгруппах с увеличением порядкового номера усиливаются металлические свойства элементов.

Элементы *побочных подгрупп* (*переходные элементы*) имеют валентные *d*- или *f*-электроны. Все элементы побочных подгрупп — металлы.

Глава 3. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ. СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВ

§ 3.1. Химическая связь

ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ — электростатическое взаимодействие двух атомов, осуществляемое путем обмена электронами. При сближении атомов валентные электроны одного атома начинают притягиваться к ядрам другого атома и, наоборот, валентные электроны второго атома притягиваются к ядрам первого (рис. 3.1). Главный результат образования химической связи —

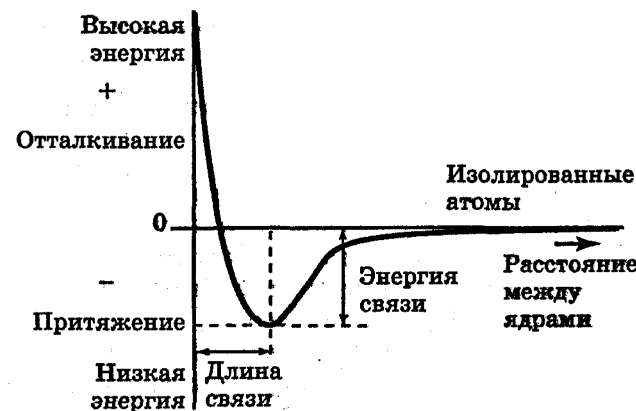


Рис. 3.1.
Зависимость энергии молекулы H_2 от расстояния между ядрами.

уменьшение общей энергии системы ядер и электронов, а достигается этот результат путем совместного использования электронов разными ядрами. Электронная плотность между атомами, образующими химическую связь, увеличивается (рис. 3.2).

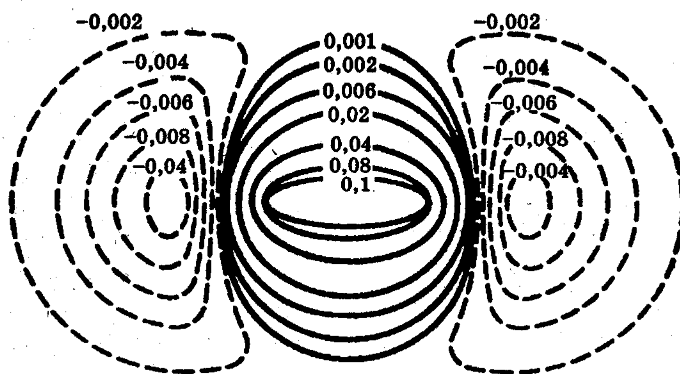


Рис. 3.2.
Линии равной электронной плотности в молекуле H_2.

Правило октета — при образовании химической связи атом стремится завершить внешний энергетический уровень и приобрести электронную конфигурацию инертного газа (октет валентных электронов), отдавая или принимая электроны.

В зависимости от того, как происходит обмен электронами, различают следующие виды химической связи: ковалентную (полярную и неполярную; обменную и донорно-акцепторную), ионную, водородную, металлическую.

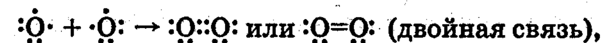
КОВАЛЕНТНАЯ СВЯЗЬ — связь, осуществляемая за счет образования общих электронных пар, принадлежащих обоим атомам. Общая пара электронов может быть получена двумя способами: 1) каждый из атомов отдает в общее пользование по одному электрону (обменный механизм); 2) один атом отдает в общее пользование два электрона, а другой — ни одного (донорно-акцепторный механизм). Процессы образования ковалентной связи часто изображают в виде схем, в которых электроны изображены точками.

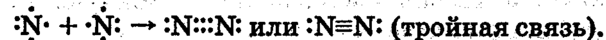
Обменный механизм. При сближении атомов, содержащих неспаренные электроны, электронные оболочки атомов перекрываются между собой. При этом возникает общая пара электронов, одновременно принадлежащая обоим атомам. Каждый атом предоставляет в эту пару по одному неспаренному электрону.

Пример: H· + ·H → H:H или H–H.

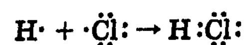
Общую пару электронов иногда обозначают черточкой, которая и символизирует химическую связь. В образующейся молекуле H_2 каждому атому водорода принадлежат два электрона, т. е. эти атомы имеют такую же электронную конфигурацию, как и атом инертного газа гелия.

Два атома могут обобществить не одну, а две или три пары электронов. В этом случае говорят о кратных связях, например:





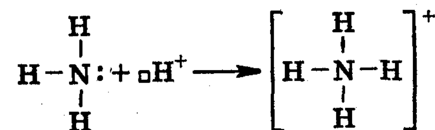
Ковалентная связь может возникать не только между одинаковыми, но и между разными атомами. Так, при образовании молекулы HCl каждый из атомов водорода и хлора отдает в общее пользование по одному неспаренному электрону:



В результате атом водорода достраивает свою электронную оболочку до дублета (два электрона), а атом хлора — до октета (восемь электронов). Общая пара электронов смещена в этой молекуле к атому хлора, поскольку неметаллические свойства у хлора выражены сильнее, чем у водорода.

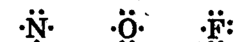
Донорно-акцепторный механизм. При образовании донорно-акцепторной ковалентной связи один атом (*донор*) предоставляет в общее пользование электронную пару, а другой атом (*акцептор*) предоставляет для этой пары свободную орбиталь.

Пример. Образование иона аммония (точками обозначена неподеленная пара электронов атома азота, пустым квадратиком — свободная 1*s*-орбиталь иона водорода):

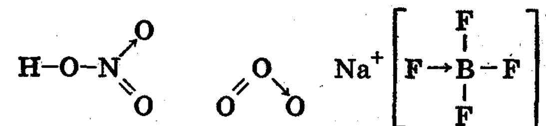


В ионе аммония каждый из четырех атомов водорода связан с атомом азота общей электронной парой; три пары из четырех образованы по обменному механизму, одна — по донорно-акцепторному. Все связи H–N, образованные по двум различным механизмам, равноценны.

В качестве доноров обычно выступают атомы с большим количеством электронов, имеющие неподеленные пары электронов; например, азот, кислород, фтор:



Донорно-акцепторная связь весьма распространена в неорганической химии. Приведем в качестве примера следующие молекулы (донорно-акцепторная связь изображена стрелкой от донора к акцептору):



Характеристики ковалентной связи

1) **Полярность связи** характеризует степень смещения общей электронной пары к одному из атомов. Ковалентную связь, образованную одинаковыми атомами, называют *неполярной*, а образованную разными атомами — *полярной*.

Для оценки полярности связи используют две величины: дипольный момент связи и электроотрицательность атома.

Дипольный момент связи ($\vec{\mu}$) — векторная величина; длина вектора равна произведению длины связи l (т. е. расстоянию между ядрами атомов) на вели-

чину частичного заряда q, который образуется на атомах при смещении связи к одному из них:

$$|\vec{\mu}| = l \cdot q.$$

Вектор дипольного момента направлен от положительного заряда к отрицательному. Чем больше дипольный момент, тем полярнее связь.

При векторном сложении дипольных моментов всех связей получают *дипольный момент молекулы*. Молекулы с отличным от нуля дипольным моментом называют *полярными* (рис. 3.3).

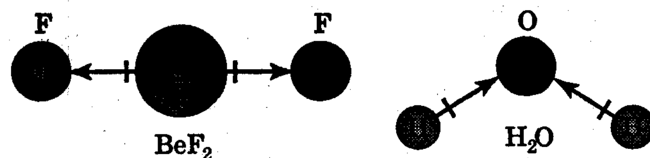


Рис. 3.3.

Слева — неполярная молекула BeF_2, справа — полярная молекула H_2O. В обеих молекулах химические связи полярны, т. е. электронная пара смещена к одному из атомов (показано стрелками), но в неполярной молекуле центры положительного и отрицательного зарядов совпадают, т. е. полярности разных связей как бы компенсируют друг друга.

Электроотрицательность (ЭО) атома — способность атома притягивать к себе валентные электроны других атомов. Для количественного определения ЭО предложено несколько шкал, наибольшее признание из которых получила шкала относительных ЭО, разработанная Л. Полингом.

Таблица 3.1

Значения ЭО элементов по Полингу

H 2,20						
Li 0,98	Be 1,57	B 2,04	C 2,55	N 3,04	O 3,44	F 3,98
Na 0,93	Mg 1,31	Al 1,61	Si 1,90	P 2,19	S 2,58	Cl 3,16
K 0,82	Ca 1,00	Ga 1,81	Ge 2,01	As 2,18	Se 2,55	Br 2,96
Rb 0,82	Sr 0,95	In 1,78	Sn 1,96	Sb 2,05	Te 2,10	I 2,66
Cs 0,79	Ba 0,89	Tl 2,04	Pb 2,33	Bi 2,02		

По шкале Полинга ЭО фтора (наиболее электроотрицательного из всех элементов) условно принята равной 3,98; на втором месте находится кислород, на третьем — хлор. Водород и типичные неметаллы находятся в центре шкалы; значения их ЭО близки к 2. Активные металлы имеют значения ЭО меньше, чем 1,6.

Чем больше разность ЭО двух атомов, тем сильнее ковалентная связь смещена к одному из них (более электроотрицательному) и тем полярнее ковалентная связь.

Шкалу Полинга можно представить в виде *ряда электроотрицательностей*:

F > O > Cl > N > Br > S > C > H = P > активные металлы.

2) **Энергия связи** — энергия, необходимая для того, чтобы разорвать связь и удалить образовавшиеся фрагменты молекулы на бесконечное расстояние. Энергия ковалентных связей обычно составляет 100—500 кДж/моль. Наибольшая энергия связи — в молекуле CO: 1076 кДж/моль. Чем больше перекрывание орбиталей атомов, тем больше энергия связи и тем прочнее химическая связь.

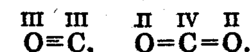
3) **Порядок (кратность) связи** — число электронных пар, участвующих в образовании связи. Для обычных ковалентных связей это число может быть равно 1, 2 или 3.

4) **Длина связи** — расстояние между ядрами атомов, образующих связь. Обычно длина связи составляет 0,1—0,3 нм. Самая маленькая длина связи — в молекуле H_2 (0,076 нм).

5) **Валентный угол (угол между связями)** — угол между линиями, соединяющими химически связанные атомы. Валентные углы в разных молекулах могут изменяться от 60 до 180°.

ВАЛЕНТНОСТЬ АТОМА — число химических связей, образованных данным атомом в соединении. Под числом химических связей подразумевают число общих пар электронов. В структурной формуле соединения, где химические связи изображены черточками, число черточек, отходящих от данного атома, равно его валентности.

Пример. Атом кислорода в оксидах углерода CO и CO_2 имеет валентность III и II, соответственно. Атом углерода в этих молекулах имеет валентность III и IV:



$$\overset{\text{III}}{O}\equiv\overset{\text{III}}{C}, \quad \overset{\text{II}}{O}=\overset{\text{IV}}{C}=\overset{\text{II}}{O}.$$

Понятие «валентность» применимо только к соединениям с ковалентными связями или к молекулам в газовой фазе.

ИОННАЯ СВЯЗЬ — электростатическое притяжение между ионами, образованными путем полного смещения электронной пары к одному из атомов. Этот тип связи образуется, если разность электроотрицательностей атомов велика (> 2 по шкале Полинга). Ионная связь — предельный случай полярной ковалентной связи.

Пример. NaF: разность электроотрицательностей атомов равна 3,98 – 0,93 = 3,05, связь ионная; CF_4: разность электроотрицательностей равна 3,98 – 2,55 = = 1,43, связь ковалентная полярная.

Способность элементов образовывать ионы обусловлена электронной конфигурацией их атомов. Легче всего положительные ионы (катионы) образуются из элементов главных подгрупп I и II групп — щелочных и щелочноземельных металлов, так как их валентные электроны слабо связаны с ядром. Отрицательные ионы (анионы) легче всего образуются из элементов главных подгрупп VI и VII группы — халь-

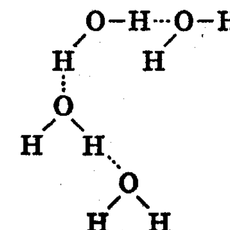
когенов и галогенов, так как для завершения внешнего уровня им не хватает всего двух или одного электрона, соответственно.

Основное свойство ионной связи — *ненаправленность*. Например, в кристалле NaCl каждый ион Na^+ притягивается ко всем ионам Cl^-, расположенным в любых направлениях от него. Кроме того, один положительный ион притягивается ко многим отрицательным, и наоборот. Получается, что число химических связей, образованных данным ионом, неограниченно, поэтому к соединениям, образованным с помощью ионных связей, понятие «валентность» неприменимо.

Энергия ионной связи очень велика, поэтому ионные соединения представляют собой кристаллические вещества с высокими температурами плавления и кипения. Для ионных соединений понятие простых молекул типа NaCl или CsBr теряет смысл. Каждый кристалл представляет собой одну огромную молекулу и состоит из большого числа ионов. Отдельные молекулы могут существовать лишь в газовой фазе при температурах выше температуры кипения.

ВОДОРОДНАЯ СВЯЗЬ — *межмолекулярная* связь, образованная между положительно заряженным атомом водорода одной молекулы и отрицательно заряженным атомом другой молекулы. Водородная связь имеет частично электростатический, частично донорно-акцепторный характер.

Пример. Образование водородной связи между двумя молекулами воды. Связи OH в H_2O имеют заметный полярный характер с избытком отрицательного заряда на атоме кислорода. Атом водорода, наоборот, приобретает небольшой положительный заряд $\delta+$ и может взаимодействовать с неподеленными парами электронов атома кислорода соседней молекулы воды:



Взаимодействие между молекулами воды оказывается достаточно сильным, так что даже в парах воды присутствуют димеры и тримеры состава $(H_2O)_2$, $(H_2O)_3$ и т. д. В 1991 г. в парах воды были обнаружены частицы $H_{43}O_{21}^+$, в которых ион H_3O^+ окружен двадцатью молекулами H_2O, соединенными водородными связями.

Вещества, в которых образуются водородные связи между молекулами, отличаются повышенными температурами плавления и кипения.

Водородные связи могут возникать как между различными молекулами, так и внутри молекулы, если в этой молекуле имеются группы с донорной и акцепторной способностями. Например, именно внутримолекулярные водородные связи играют основную роль в образовании пептидных цепей, которые определяют строение белков. Наиболее важным примером влияния внутримолекулярной

водородной связи на структуру является дезоксирибонуклеиновая кислота (ДНК). Молекула ДНК свернута в виде двойной спирали. Две нити этой двойной спирали связаны друг с другом водородными связями.

Энергии водородных связей составляют обычно величины порядка 20—40 кДж/моль, т. е. водородная связь в несколько раз слабее обычной ковалентной связи.

МЕТАЛЛИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ — связь между положительными ионами в кристаллах металлов, осуществляемая за счет общих электронов, свободно перемещающихся по кристаллу. Валентные электроны атомов металлов достаточно слабо связаны с ядрами атомов и могут легко отрываться от них. В результате в кристаллической решетке металла появляются положительно заряженные ионы и свободные электроны. Поэтому в кристаллической решетке металлов существует большая свобода перемещения электронов: одни из атомов будут терять свои электроны, а образующиеся ионы могут принимать эти электроны из «электронного газа».

Как следствие, любой металл представляет собой ряд положительных ионов, локализованных в определенных положениях кристаллической решетки. Связь между этими ионами осуществляется за счет большого количества электронов, сравнительно свободно перемещающихся в поле положительных центров. Металлическая связь, как и ионная, отличается ненаправленностью, так как валентные электроны распределены по кристаллу равномерно.

ВАН-ДЕР-ВААЛЬСОВА СВЯЗЬ — связь между молекулами или атомами, осуществляемая за счет взаимодействия постоянных или наведенных дипольных моментов. Эта связь в значительной степени определяет температуры плавления и кипения веществ.

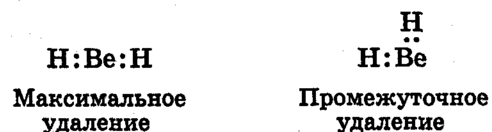
Диполь-дипольное (по-другому, *ориентационное*) взаимодействие довольно слабое: его энергия обратно пропорциональна шестой степени расстояния между центрами молекул: $E \sim 1/r^6$, поэтому оно проявляется главным образом в твердом и жидком состояниях, где расстояния между молекулами намного меньше, чем в газе. В твердом состоянии молекулярные диполи ориентированы так, что положительные полюса одних диполей максимально приближены к отрицательным полюсам других диполей.

Неполярные молекулы, у которых нет дипольного момента, также могут притягиваться друг к другу. Это притяжение обеспечивается наведенными, или индуцированными дипольными моментами. Такое взаимодействие называется *индукционным*, или *дисперсионным*. Оно действует между любыми молекулами. Его энергия обратно пропорциональна шестой степени расстояния ($E \sim 1/r^6$) и увеличивается с ростом молекулярной массы. Так, дисперсионное взаимодействие между молекулами I_2 намного больше, чем аналогичное взаимодействие между молекулами H_2. Поэтому при комнатной температуре иод — твердое вещество, а водород — газ.

Ван-дер-ваальсова связь — дальнодействующая, длина связи обычно составляет несколько размеров

молекул. Энергия связи примерно на порядок меньше энергии ковалентной связи. Самая слабая ван-дер-ваальсова связь — между атомами гелия, ее энергия около 100 Дж/моль.

ПРОСТРАНСТВЕННАЯ ФОРМА МОЛЕКУЛ — относительное расположение ядер атомов в пространстве. Форму многих простых молекул можно предсказать, если считать, что электронные пары, принадлежащие одному атому, максимально удалены друг от друга. Например, в молекуле BeH_2 атом бериллия делит с атомами водорода две пары электронов. Эти пары максимально удалены друг от друга, если угол между связями составляет 180°, т. е. в линейной молекуле:



Теория ОЭПВО (отталкивание электронных пар валентных орбиталей) позволяет определить геометрическое строение молекул типа AX_nE_m, где к центральному атому A присоединены n атомов X и имеется также m неподеленных электронных пар (обозначены буквой E). Общее число электронных пар $m + n$ составляет от 2 до 8.

Если все электронные пары атома одинаковы, то максимальное удаление достигается при их расположении, показанном в следующей таблице.

Число электронных пар химических связей	Расположение ядер	Угол между связями	Пример молекулы	Форма молекулы
2	Линия	180°	BeH_2	180°
3	Правильный треугольник	120°	BF_3	120°
4	Тетраэдр	109,5°	CH_4	109,5°
5	Треугольная бипирамида	90° 120° 180°	PCl_5	90° 120°
6	Октаэдр	90° 180°	SF_6	90°

Если электронные пары разные, например одни из них участвуют в химических связях, а другие представляют собой неподеленные пары, то оптимальная форма молекулы может искажаться.

Пример. Молекулы с четырьмя электронными парами, находящимися в вершинах тетраэдра. В молекуле CH_4 (тип AX_4) все пары принадлежат одинаковым химическим связям, поэтому атомы водорода также расположены в вершинах тетраэдра. В молекуле NH_3 (тип AX_3E) одна пара электронов азота не связана с атомом водорода, поэтому молекула имеет форму треугольной пирамиды. Наконец, молекула H_2O (тип AX_2E_2) с двумя неподеленными электронными парами имеет угловую форму (рис. 3.4).

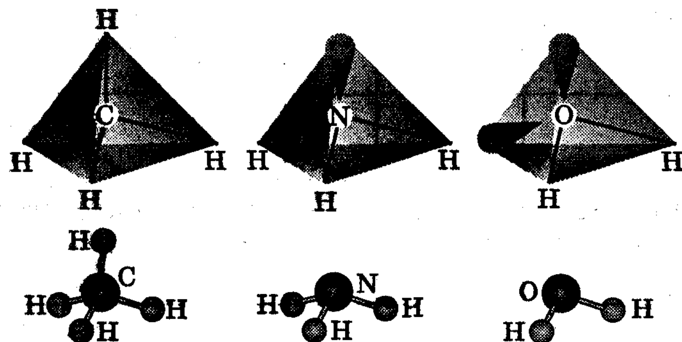


Рис. 3.4.

Пространственная форма молекул с четырьмя электронными парами центрального атома. Центральный атом находится в центре треугольной пирамиды, образованной электронными парами.

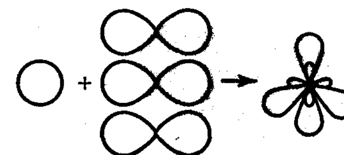
Современные варианты теории ОЭПВО способны оперировать с довольно сложными соединениями переходных металлов, например $PdBr_2[C_6H_4(CH_2)_2PC_6H_5]_2$.

Пространственную форму многих молекул можно также объяснить с помощью представлений о гибридизации орбиталей.

ГИБРИДИЗАЦИЯ АТОМНЫХ ОРБИТАЛЕЙ — изменение формы некоторых атомных орбиталей при образовании ковалентной связи для достижения более эффективного перекрывания орбиталей.

Наиболее распространены следующие типы гибридизации:

а) *sp*^{3}-Гибридизация. Одна *s*-орбиталь и три *p*-орбитали превращаются в четыре одинаковые гибридные орбитали, оси которых расположены под углом 109,5° друг к другу:



Эти орбитали перекрываются с орбиталями других атомов и образуют ковалентные σ-связи (рис. 3.5).

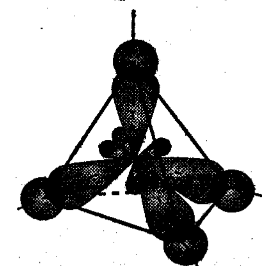


Рис. 3.5.

Образование ковалентных связей в молекуле CH_4 при перекрывании sp^3-гибридных орбиталей атома углерода и 1*s*-орбиталей атомов водорода.

σ-*Связь* — ковалентная связь, образованная при перекрывании атомных орбиталей по линии, соединяющей ядра атомов (рис. 3.6).

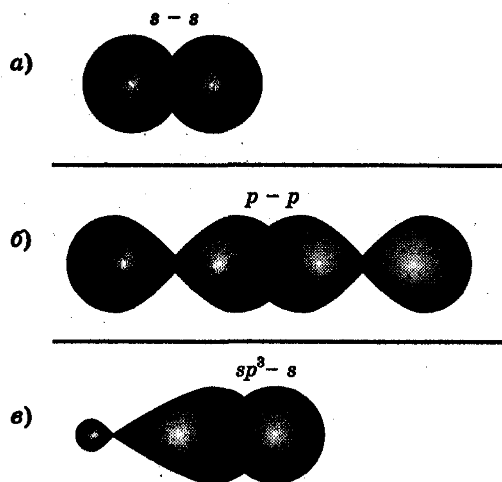
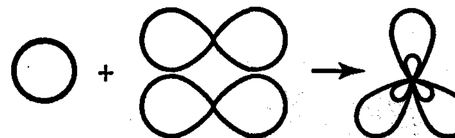


Рис. 3.6.
Примеры σ-связей: *а* — перекрывание 1*s*-орбиталей в молекуле H_2; *б* — перекрывание 2*p*-орбиталей в молекуле Cl_2; *в* — перекрывание sp^3-гибридной орбитали углерода и 1*s*-орбитали водорода в молекуле CH_4.

sp^3-Гибридизация имеет место в молекулах NH_3, H_2O и во всех предельных углеводородах.

б) sp^2-Гибридизация. Одна *s*-орбиталь и две *p*-орбитали превращаются в три одинаковые гибридные ор-

битали, оси которых расположены под углом 120° друг к другу:



Гибридные орбитали перекрываются с орбиталями других атомов и образуют ковалентные σ-связи. Оставшаяся негибридная *p*-орбиталь также может перекрываться с орбиталями других атомов, образуя дополнительную π-связь.

π-*Связь* — ковалентная связь, образованная при перекрывании атомных орбиталей вне линии, соединяющей ядра атомов (рис. 3.7).

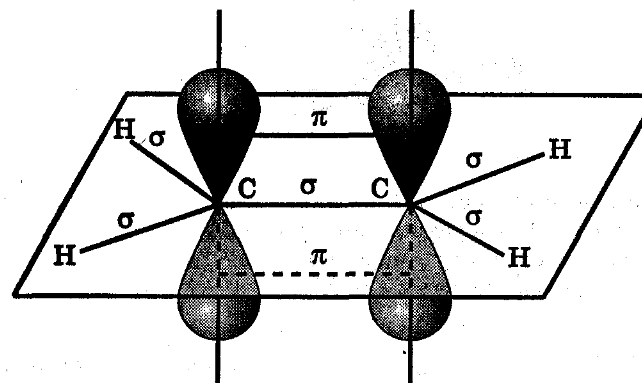


Рис. 3.7.
Пример π-связи:
перекрывание 2*p*-орбиталей в молекуле C_2H_4.

sp^2-Гибридизация имеет место в молекулах BF_3, $AlCl_3$, а также во всех этиленовых и ароматических углеводородах.

в) *sp*-Гибридизация. Одна *s*-орбиталь и одна *p*-орбиталь превращаются в две одинаковые гибридные орбитали, оси которых расположены под углом 180° друг к другу:



Гибридные орбитали перекрываются с орбиталями других атомов и образуют ковалентные σ-связи. Две негибридные *p*-орбитали могут образовать две дополнительные π-связи (рис. 3.8).

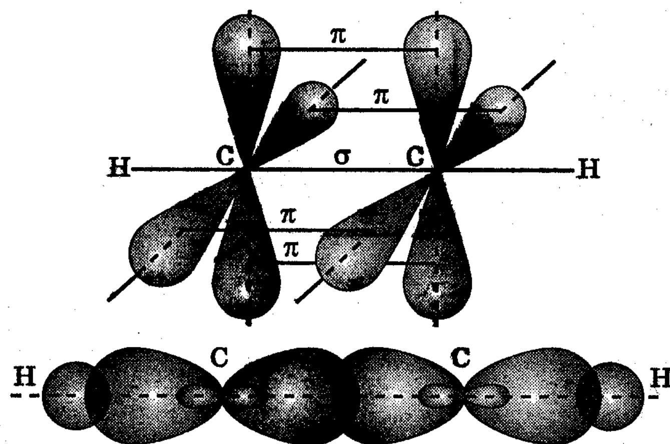


Рис. 3.8.
Образование σ- и π-связей в молекуле C_2H_2.

sp-Гибридизация имеет место в молекулах BeH_2, BeF_2, CO_2, а также во всех ацетиленовых углеводородах.

МОЛЕКУЛЯРНАЯ ОРБИТАЛЬ (МО) — функция, зависящая от трех пространственных координат, $\psi(x, y, z)$, которая описывает вероятность нахождения электрона в разных областях молекулы. Квадрат модуля волновой функции $|\psi(x, y, z)|^2$ пропорционален *вероятности* нахождения электрона в точке с координатами x, y, z.

Молекулярной орбиталью также называют область пространства молекулы, где чаще всего находится электрон.

Во всех атомах электроны притягиваются только к своему ядру. В молекулах электроны притягиваются сразу к нескольким ядрам, поэтому форма МО зависит от расположения ядер, т. е. от геометрии молекулы. При образовании молекулы из атомов электронные облака атомов перекрываются, атомные орбитали перемешиваются и из них получаются новые, молекулярные орбитали.

Если молекула образуется из двух одинаковых атомов, то при перекрывании двух атомных *s*-орбиталей образуются две МО: одна из них имеет меньшую энергию, чем АО, а другая — большую. Первую орбиталь называют *связывающей*, а вторую — *разрыхляющей*, или антисвязывающей (ее обозначают звездочкой). Наличие электрона на связывающей орбитали приводит к упрочению химической связи, а на разрыхляющей — к ослаблению связи вплоть до полного ее разрыва. На связывающей орбитали электронная плотность сосредоточена между атомами, а на разрыхляющей — за ними (рис. 3.9).

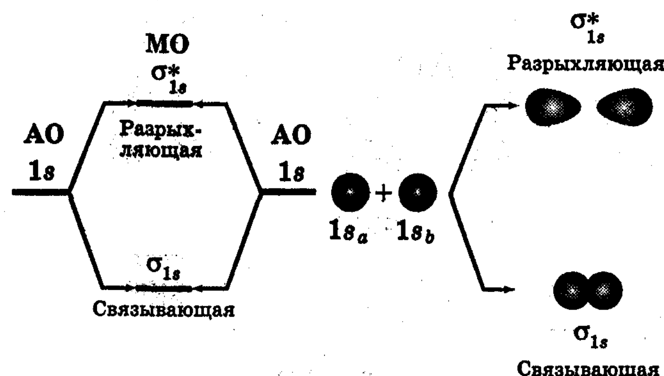


Рис. 3.9.
Образование молекулярных орбиталей из атомных *s*-орбиталей.

s-Орбитали всегда перекрываются по линии, соединяющей ядра атомов. *p*-Орбитали одинаковых атомов могут перекрываться как по линии, соединяющей ядра (рис. 3.10), так и вне этой линии (рис. 3.11).

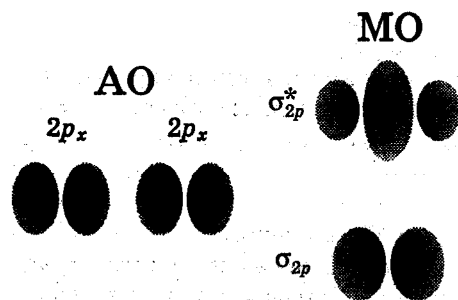


Рис. 3.10.
Образование молекулярных σ-орбиталей из атомных *p*-орбиталей.

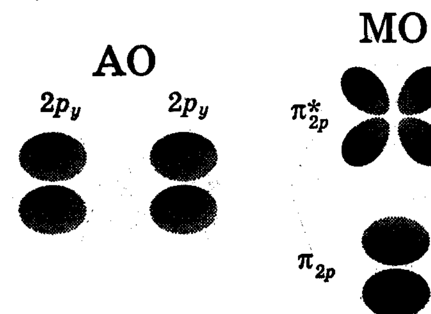


Рис. 3.11.
Образование молекулярных π-орбиталей из атомных *p*-орбиталей.

Принципы заполнения электронами молекулярных орбиталей — такие же, как и у атомных орбиталей:

1) принцип наименьшей энергии — МО заполняются электронами в порядке увеличения энергии;

2) принцип Паули — на каждой МО может находиться не более двух электронов;

3) правило Хунда — на орбиталях с одинаковой энергией электроны стремятся расположиться так, чтобы суммарный спин был максимальным (рис. 3.12).

При взаимодействии разных атомов также образуются связывающие и разрыхляющие орбитали. Современные компьютеры позволяют рассчитывать энергию и форму МО в сложных молекулах, содержащих десятки атомов. В таких молекулах могут существовать орбитали, связывающие между собой несколько атомов (такие орбитали называют *многоцентровыми*). А в металлах МО связывают между собой все атомы.

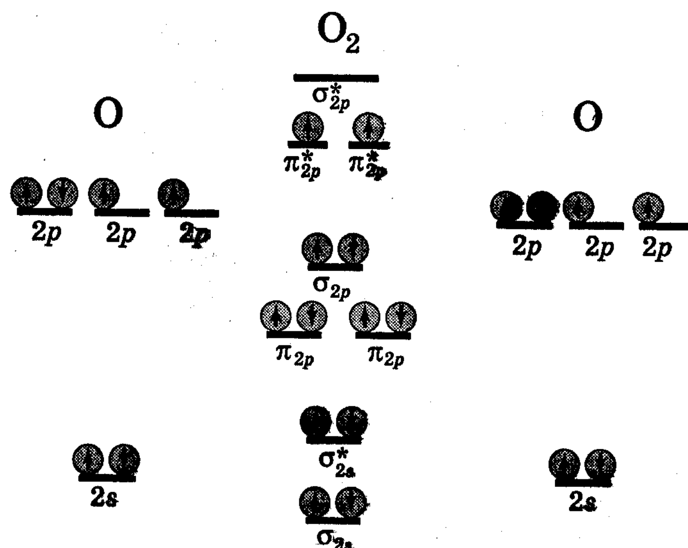


Рис. 3.12.
Заполнение МО электронами в молекуле O_2 (12 валентных электронов, по 6 от каждого атома). Согласно правилу Хунда, в основном состоянии O_2 имеет два неспаренных электрона.

§ 3.2. Агрегатные состояния веществ

АГРЕГАТНОЕ СОСТОЯНИЕ — форма существования вещества, зависящая от расстояния между частицами и взаимодействия между ними. В зависимости от характера взаимодействия частиц, образующих вещество, различают четыре агрегатных состояния: *твердое, жидкое, газообразное* и *плазменное*.

Если вещество находится при достаточно низкой температуре, его частицы образуют правильную геометрическую структуру. Энергии связей между частицами больше энергии тепловых колебаний, которые не нарушают образовавшуюся структуру, — вещество существует в твердом состоянии.

Твердое состояние вещества характеризуется сильным взаимодействием между частицами и упорядоченной пространственной структурой. Атомы, молекулы или ионы, образующие твердое вещество, находятся в строго фиксированных положениях, вблизи которых могут совершать лишь небольшие колебания.

Твердые вещества могут существовать в виде разных *фазовых состояний*, отличающихся структурой и свойствами. Например, существуют по меньшей мере пять фазовых состояний льда (рис. 3.13, *а*).

При повышении температуры энергия тепловых колебаний частиц возрастает, и для каждого вещества имеется температура, начиная с которой энергия тепловых колебаний превышает энергию связей. Частицы могут совершать различные движения, смещаясь относительно друг друга. Они еще остаются в контакте, хотя правильная геометрическая структура нарушается — вещество существует в жидком состоянии.

Жидкость — состояние вещества, характеризующееся малым расстоянием между молекулами и от-

носительной их подвижностью. Жидкости мало сжимаемы, но легко изменяют свою форму. Жидкое состояние характерно для веществ с ковалентным или металлическим типом связи.

При дальнейшем повышении температуры тепловые колебания увеличиваются и частицы становятся практически не связанными друг с другом. Вещество переходит в газообразное состояние. В газе частицы свободно перемещаются во всех направлениях.

Газ — состояние вещества, характеризующееся большим расстоянием и очень слабым взаимодействием между частицами. Газы отличаются малой плотностью и высокой сжимаемостью. Они заполняют весь предоставленный им объем. Большинство газов — соединения с ковалентным типом связи в молекуле.

Четвертым состоянием вещества является плазма, которая представляет собой газ, состоящий из смеси нейтральных и ионизированных частиц и электронов.

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ РЕШЕТКА — регулярное расположение частиц в кристалле. Кристаллические решетки бывают четырех типов:

1. *Атомные кристаллические решетки* образованы нейтральными атомами, связанными друг с другом ковалентными связями (например, алмаз, кремний). Вещества с атомным строением характеризуются большой твердостью и высокими температурами плавления и кипения.

2. *Молекулярные кристаллические решетки* образованы молекулами, связанными друг с другом слабым ван-дер-ваальсовым взаимодействием (например, твердые H_2, Cl_2, CO_2). Вещества с молекулярным строением летучи, имеют низкие температуры плавления и кипения.

3. *Ионные кристаллические решетки* образованы ионами, связанными сильным ионным взаимодействием (например, $K^+NO_3^-$, Na^+Cl^-). Веществам с ионным строением свойственны высокие температуры плавления и кипения.

4. *Металлические кристаллические решетки* образованы положительными ионами металлов, между которыми осуществляется металлический тип связи.

УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ — это зависимость давления от температуры и объема $p(V, T)$ для газа или жидкости. Уравнение состояния определяется зависимостью энергией взаимодействия молекул от расстояния между ними.

Идеальный газ — простейшая модель газового состояния, в которой предполагается, что частицы не имеют размера и не взаимодействуют друг с другом. Уравнение состояния идеального газа — это уравнение *Клапейрона — Менделеева*:

$$p = \frac{\nu RT}{V},$$

где ν — количество газа (моль), R — универсальная газовая постоянная. Идеальный газ не переходит в жидкость ни при каких условиях.

Реальный газ отличается от идеального тем, что частицы имеют конечный размер и могут взаимодействовать друг с другом. Известно более 100 уравнений состояния реальных газов. Самое известное из них — *уравнение Ван-дер-Ваальса:*

$$p = \frac{\nu RT}{(V - \nu b)} - \frac{\nu^2 a}{V^2},$$

где a и b — индивидуальные постояннные для газа. Постоянная a определяется энергией взаимодействия частиц, постоянная b связана с собственным объемом частиц. Газ, подчиняющийся уравнению Ван-дер-Ваальса, при охлаждении переходит в жидкость.

ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД — изменение агрегатного или фазового состояния вещества, происходящее при изменении температуры и (или) давления. Различают следующие переходы между агрегатными состояниями: *плавление* (тв → ж), *сублимация* (тв → г), *кристаллизация* (ж → тв), *испарение* (ж → г), *конденсация* (г → ж или г → тв).

Области существования различных агрегатных состояний изображают на *фазовых диаграммах* в координатах давление — температура. Линии на этих диаграммах описывают фазовые переходы. В *тройных точках*, где линии пересекаются, в равновесии существуют три агрегатных или фазовых состояния.

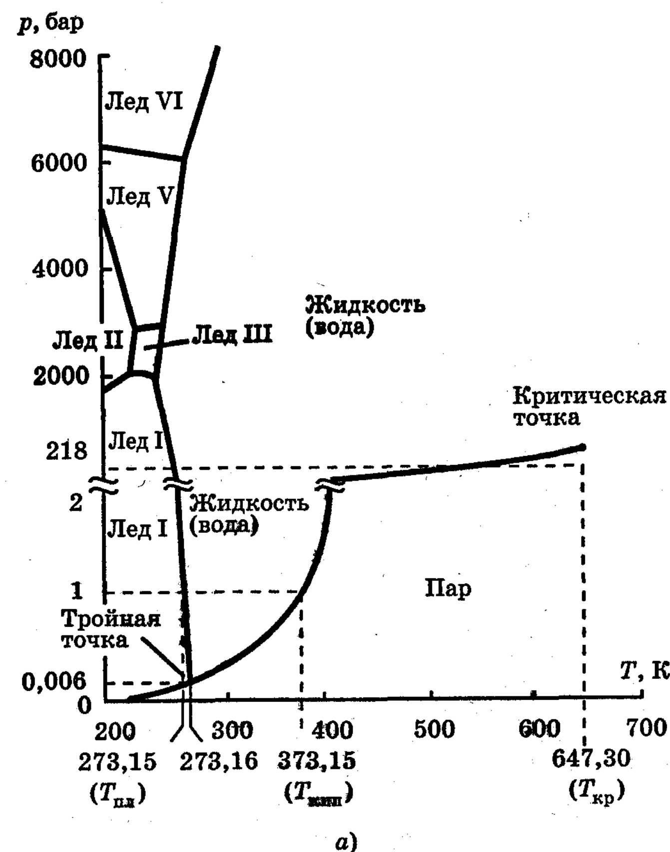


Рис. 3.13.
Фазовые диаграммы: *а* — вода.

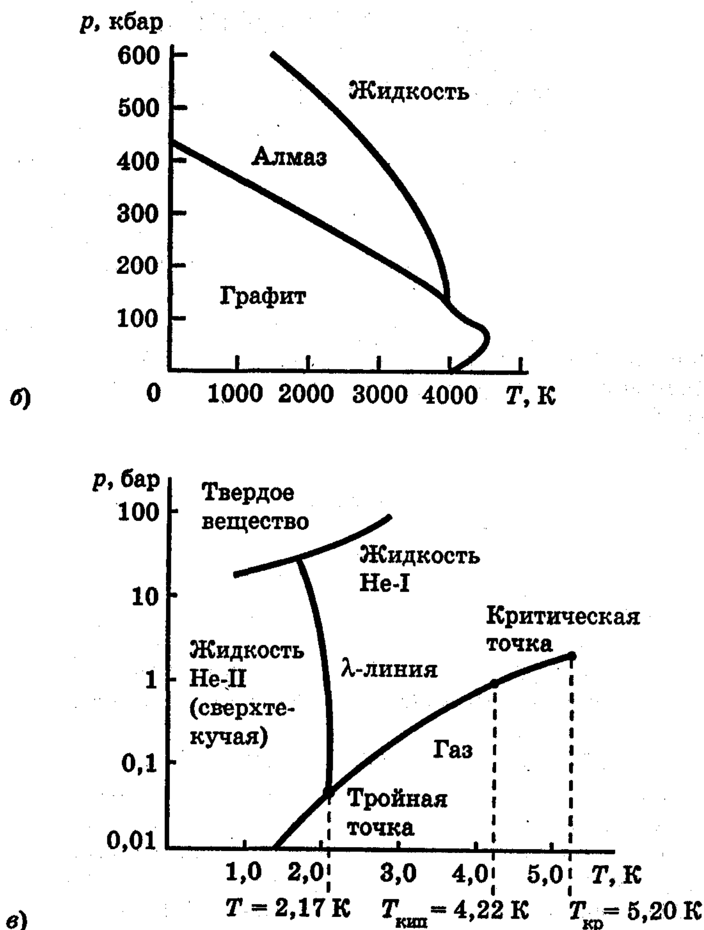
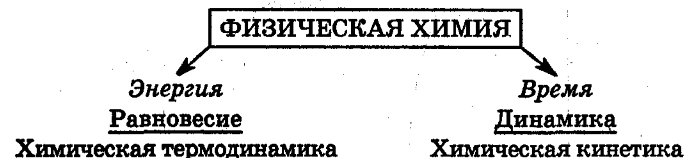


Рис. 3.13.
Фазовые диаграммы: *б* — углерод; *в* — гелий.

Глава 4. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

§ 4.1. Предмет физической химии

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ — раздел химии, использующий физические теории и методы для изучения химических процессов. Основные физические величины — энергия и время. Основные разделы физической химии — химическая термодинамика, которая изучает энергетические эффекты в химии, и химическая кинетика, которая дает временное описание химических реакций.



ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА — раздел физической химии, который изучает равновесные химические системы и описывает взаимные превращения теплоты и энергии в равновесных системах. Химическая термодинамика позволяет определить:

1) тепловые эффекты химических реакций;
2) направление протекания химических реакций;
3) количественный состав химических систем, находящихся в равновесии.

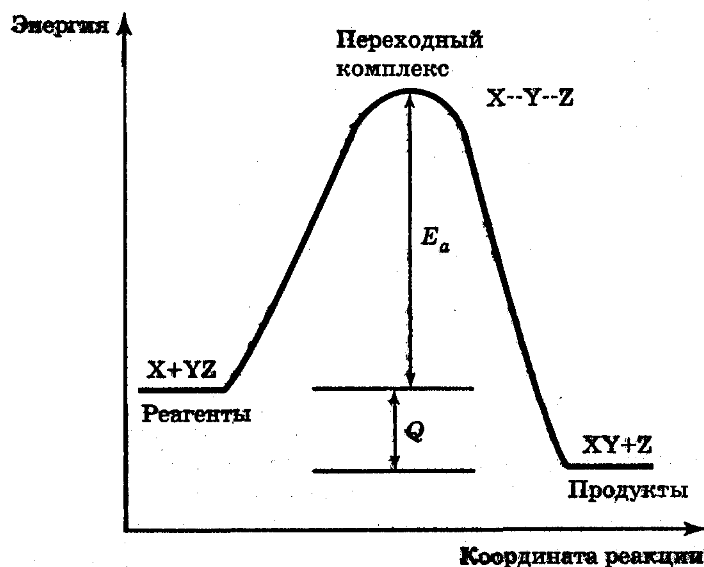
ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА — раздел физической химии, который изучает скорости химических реакций и их механизмы. Химическая кинетика позволяет определить:

1) зависимость скорости химических реакций от температуры и концентрации реагирующих веществ;

2) зависимость концентраций реагирующих веществ и продуктов реакции от времени;

3) механизмы химических реакций.

ЭНЕРГЕТИЧЕСКАЯ ДИАГРАММА ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ показывает связь и различие между химической термодинамикой и кинетикой. Эта диаграмма изображает изменение энергии веществ в ходе химической реакции:



Химическая термодинамика исследует только начальный и конечный участки энергетической кривой, которые определяют тепловой эффект Q и равновесные свойства химической реакции. Химическая кинетика исследует только левую половину кривой: от исходных веществ до переходного состояния (E_a — энергия активации); именно этот участок определяет скорость реакции.

Основные различия между химической термодинамикой и кинетикой:

1) В химической термодинамике нет времени, она рассматривает только системы, которые не изменяются во времени.

Химическая кинетика изучает только изменяющиеся (динамические) системы.

2) Равновесные свойства определяются состоянием как исходных веществ, так и продуктов реакции. Для термодинамики важны левая и правая части химического уравнения.

Скорость реакции определяется только состоянием исходных веществ. Для кинетики важна только левая часть уравнения реакции.

§ 4.2. Тепловой эффект химических реакций

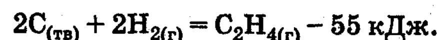
ТЕПЛОВОЙ ЭФФЕКТ (теплота реакции) — количество теплоты, выделившееся или поглощенное химической системой при протекании в ней химической реакции. Теплота выделяется или поглощается потому, что исходные вещества и продукты реакции обладают разным запасом энергии. Тепловой эффект обо-

значают символом Q; его размерность — кДж или ккал (1 ккал = 4,184 кДж). Теплота реакции считается положительной, $Q > 0$, и реакция называется *экзотермической*, если теплота выделяется, например:



$$2H_2 + O_2 = 2H_2O_{(ж)} + 572 \text{ кДж}.$$

Теплота реакции считается отрицательной, $Q < 0$, и реакция называется *эндотермической*, если теплота поглощается, например:



$$2C_{(тв)} + 2H_{2(г)} = C_2H_{4(г)} - 55 \text{ кДж}.$$

В физической химии теплоту реакции обычно выражают через изменение двух термодинамических функций — внутренней энергии и энтальпии.

Внутренняя энергия (U) — полная энергия системы за вычетом энергии ее движения как целого и энергии взаимодействия с окружающим миром. Во внутреннюю энергию входят кинетическая энергия движения ядер, электронов, молекул и потенциальная энергия взаимодействия этих частиц.

Если реакция происходит при постоянном объеме, то тепловой эффект связан с изменением внутренней энергии системы:

$$Q = -\Delta U = U_1 - U_2,$$

где U_1 — общая внутренняя энергия исходных веществ, а U_2 — энергия продуктов реакции.

Энтальпия $H = U + pV$ — термодинамическая функция, которая учитывает возможность совершения системой механической работы (pV).

Если реакция происходит при постоянном давлении, то тепловой эффект связан с изменением энтальпии системы:

$$Q = -\Delta H = H_1 - H_2,$$

где H_1 — общая энтальпия исходных веществ, а H_2 — энтальпия продуктов реакции.

Так как многие химические реакции происходят при постоянном давлении, то под тепловым эффектом обычно понимают изменение энтальпии в химической реакции, ΔH.

Тепловой эффект любой реакции зависит от температуры, которую указывают как индекс у термодинамической функции, например: U_{298} или H_{373}. Если температура не указана, то она равна 25 °С = 298 К. Большинство справочных данных о тепловых эффектах относится к этой температуре.

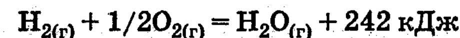
ТЕРМОХИМИЧЕСКОЕ УРАВНЕНИЕ — уравнение реакции, в котором приводится тепловой эффект.

Отличие термохимических уравнений от обычных уравнений реакций:

1) в термохимических уравнениях указывают агрегатные или фазовые состояния веществ;

2) коэффициенты в термохимическом уравнении имеют абсолютный, а не относительный смысл, как в обычном уравнении. Эти коэффициенты равны количеству веществ (в молях), вступивших в реакцию.

Пример. Термохимическое уравнение



$$H_{2(г)} + 1/2O_{2(г)} = H_2O_{(г)} + 242 \text{ кДж}$$

означает, что 242 кДж выделяются при сгорании одного моля водорода в половине моля кислорода. Изменение энтальпии в этой реакции

$$\Delta H_{298} = -242 \text{ кДж}.$$

ЗАКОН ГЕССА — основной закон термохимии: тепловой эффект химической реакции, протекающей при постоянном давлении или постоянном объеме, не зависит от пути реакции, а определяется только состоянием реагентов и продуктов реакции.

Пример.



$$C_{(тв)} + 1/2O_{2(г)} = CO_{(г)}, \quad \Delta H_1 = -110 \text{ кДж},$$



$$CO_{(г)} + 1/2O_{2(г)} = CO_{2(г)}, \quad \Delta H_2 = -283 \text{ кДж},$$



$$C_{(тв)} + O_{2(г)} = CO_{2(г)}, \quad \Delta H_3 = \Delta H_1 + \Delta H_2 = -393 \text{ кДж}.$$

Для расчета тепловых эффектов химических реакций используют следствия из основного закона термохимии — закона Гесса.

Следствие 1. Тепловой эффект химической реакции равен разности суммы теплот образования продуктов реакции и суммы теплот образования исходных веществ (суммирование проводится с учетом стехиометрических коэффициентов). Для реакции вида



$$aA + bB = cC + dD$$

тепловой эффект равен

$$\Delta H = c \cdot \Delta H_{обр}(C) + d \cdot \Delta H_{обр}(D) - $$
$$- a \cdot \Delta H_{обр}(A) - b \cdot \Delta H_{обр}(B).$$

Теплота образования $\Delta H_{обр}$ — это тепловой эффект образования одного моля соединения из простых веществ при заданных условиях. Теплоты образования веществ при температуре 298 К приведены в справочниках (см. Приложение). Теплота образования простого вещества при любых условиях равна нулю.

Для сравнения тепловых эффектов разных реакций используют понятие «стандартное состояние».

Стандартное состояние — это состояние вещества при заданной температуре и давлении 1 бар = $= 10^5$ Па. Для простых веществ в качестве стандартного состояния выбирают наиболее устойчивую аллотропную форму (для углерода — графит, для серы — ромбическую серу). Теплоту реакции между веществами в стандартном состоянии обозначают верхним индексом «0», например: ΔH^0_{298}.

Следствие 2. Тепловой эффект химической реакции



$$aA + bB = cC + dD$$

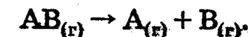
равен разности теплот сгорания исходных веществ и продуктов реакции (с учетом стехиометрических коэффициентов):

$$\Delta H = a \cdot \Delta H_{сгор}(A) + b \cdot \Delta H_{сгор}(B) - $$
$$- c \cdot \Delta H_{сгор}(C) - d \cdot \Delta H_{сгор}(D).$$

Теплота сгорания — это теплота реакции полного окисления одного моля вещества. Это следствие обычно используют для расчета тепловых эффектов органических реакций.

Следствие 3. Изменение энтальпии в химической реакции равно разности энергий разрываемых и образующихся химических связей.

Энергия связи A–B — это энергия, необходимая для разрыва связи и разведения образующихся частиц на бесконечное расстояние:



$$AB_{(г)} \rightarrow A_{(г)} + B_{(г)}.$$

Энергия связи всегда положительна.

§ 4.3. Скорость химических реакций

СКОРОСТЬ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ — это скорость изменения количества вещества в процессе химической реакции в единице объема. Если за время реакции Δt в объеме V образовалось $\Delta\nu$ молекул продукта, то ***средняя скорость*** реакции за это время равна

$$w = \frac{1}{V}\frac{\Delta\nu}{\Delta t} = \frac{1}{V}\frac{\nu_2 - \nu_1}{t_2 - t_1}.$$

Если реакция протекает при постоянном объеме, то скорость реакции можно выразить через изменение молярной концентрации ($c = \nu/V$) продукта:

$$w = \frac{\Delta c}{\Delta t} = \frac{c_2 - c_1}{t_2 - t_1},$$

где c_1 и c_2 — молярные концентрации вещества в моменты времени t_1 и t_2 (рис. 4.1).

Мгновенная скорость — это производная от концентрации вещества по времени:

$$w = \lim_{\Delta t \to 0} \frac{\Delta c}{\Delta t}.$$

Если в реакции образуется несколько продуктов, то скорость реакции можно определять по концентрации любого из них.

Скорость химических реакций зависит от: а) природы реагирующих веществ; б) концентрации реагирующих веществ; в) температуры; г) присутствия катализаторов; д) механизма реакции. Обычно скорость реакции увеличивается с ростом концентрации и температуры, а также в присутствии катализатора.

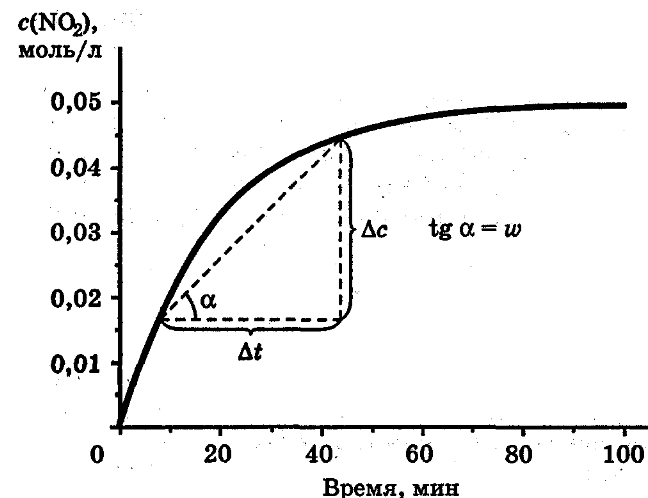


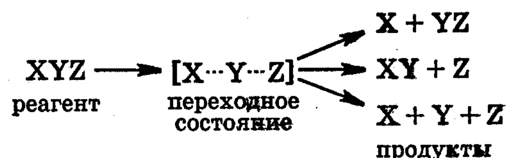
Рис. 4.1.
Графическое определение скорости образования NO_2 при распаде N_2O_5.

МЕХАНИЗМ РЕАКЦИИ — последовательность элементарных стадий, через которые протекает химическая реакция.

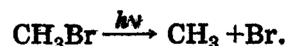
Элементарная реакция — это реакция, которая протекает непосредственно при столкновении молекул или при их распаде. Число частиц, участвующих

в элементарной реакции, называют *молекулярностью* реакции. Эта величина может принимать всего три значения: 1, 2 и 3.

Мономолекулярные реакции — элементарные реакции распада и изомеризации, в которых участвует только одна молекула:



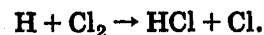
Разрыв связей в исходной молекуле происходит под действием света или при нагревании, например:



В *бимолекулярных* реакциях происходит столкновение двух частиц:

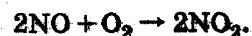


при этом одни связи разрываются, а другие образуются, например:



Бимолекулярные реакции — самый распространенный тип элементарных реакций.

В *тримолекулярных* реакциях одновременно сталкиваются три молекулы, например:



Сложная реакция — это реакция, которая состоит из нескольких элементарных реакций. Скорость сложной реакции определяется скоростью самой медленной стадии.

ЗАКОН ДЕЙСТВУЮЩИХ МАСС — основной закон химической кинетики, который описывает зависимость скорости химической реакции от концентрации.

1) Скорость *элементарной* химической реакции при постоянной температуре прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ:

$w = k \cdot c(X)$ — мономолекулярные реакции;
$w = k \cdot c(X) \cdot c(Y)$ — бимолекулярные реакции;
$w = k \cdot c(X) \cdot c(Y) \cdot c(Z)$ — тримолекулярные реакции.

Коэффициент пропорциональности k между скоростью и произведением концентраций называют *константой скорости*. Эта величина не зависит от концентраций (отсюда название — константа), но зависит от температуры и природы реагирующих веществ. Скорость реакции равна константе скорости в случае, если концентрации всех реагирующих веществ равны 1 моль/л.

Сумму показателей степеней при концентрациях веществ называют *общим порядком реакции*. Мономолекулярные реакции имеют первый порядок ($w \sim c$), бимолекулярные — второй ($w \sim c \cdot c$), тримолекулярные — третий ($w \sim c \cdot c \cdot c$).

Закон действующих масс позволяет составить математические уравнения, которым подчиняются концентрации реагирующих веществ, и найти зависимость этих концентраций от времени. Так, распад ве-

ществ во всех реакциях первого порядка описывается одним и тем же уравнением:

$$c(t) = c(0) \cdot e^{-kt},$$

где $c(t)$ — концентрация вещества в момент времени t, $c(0)$ — начальная концентрация при $t = 0$, $e = 2{,}71828...$ — основание натуральных логарифмов, k — константа скорости.

В мономолекулярных реакциях за равные промежутки времени распадается равная доля вещества. Так, за время, равное $\tau_{1/2} = \ln 2/k$, всегда распадается ровно половина вещества, поэтому $\tau_{1/2}$ называют *периодом полураспада* вещества.

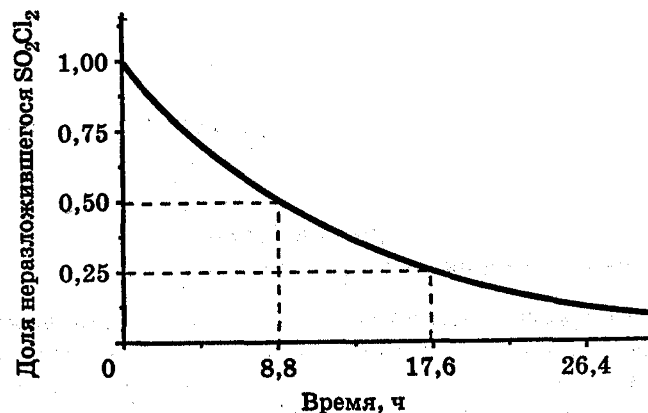


Рис. 4.2.

Зависимость концентрации SO_2Cl_2 от времени при 320 °С. За время $\tau_{1/2} = 8{,}8$ ч распадается половина от исходного количества вещества, за время $2\tau_{1/2} = 17{,}6$ ч — три четверти (половина + половина от оставшейся половины) и т. д.

2) Скорость *сложной* химической реакции пропорциональна произведению концентраций реагирующих молекул, возведенных в некоторые степени:

$$w = k \cdot c(A)^x \cdot c(B)^y.$$

Показатели степени x и y называют *порядками* реакции по веществам А и В. Эти числа в общем случае никак не связаны с коэффициентами в уравнении реакции. Они могут быть целыми, дробными и даже отрицательными. Сумма $x + y$ — *общий порядок* реакции.

Известны сложные реакции минус первого, нулевого, полуторного порядка.

Пример. Реакция термического распада метана описывается кинетическим уравнением:

$$w = k \cdot c(CH_4)^2/c(H_2)^3.$$

Эта реакция имеет второй порядок по CH_4, минус третий порядок по H_2 и общий минус первый порядок.

Температурная зависимость скорости реакции

Скорость огромного большинства реакций увеличивается с ростом температуры (рис. 4.3, *а*), так как при этом возрастает энергия сталкивающихся частиц и повышается вероятность того, что при столкновении произойдет химическое превращение. Для количественного описания температурных эффектов в химической кинетике используют два основных соотношения — правило Вант-Гоффа и уравнение Аррениуса.

Правило Вант-Гоффа: при нагревании на 10 °C скорость большинства химических реакций увеличивается в 2 ÷ 4 раза. Математически это означает, что скорость реакции является степенной функцией от температуры:

$$\frac{w(T_2)}{w(T_1)} = \gamma^{(T_2 - T_1)/10},$$

где $w(T_1)$ и $w(T_2)$ — скорости реакции при температурах T_1 и T_2, γ — *температурный коэффициент скорости* ($\gamma = 2 \div 4$). Правило Вант-Гоффа является весьма грубым и применимо только в ограниченном интервале температур.

Гораздо более точным является *уравнение Аррениуса*, описывающее температурную зависимость константы скорости:

$$k(T) = A \exp\left[-\frac{E_A}{RT}\right],$$

где R — универсальная газовая постоянная; A — предэкспоненциальный множитель, который не зависит от температуры, а определяется только видом реакции; E_A — энергия активации.

Энергия активации — разность между энергией переходного состояния и исходных веществ (см. диаграмму химической реакции). Энергия активации — пороговая величина: если энергия сталкивающихся частиц меньше E_A, то при столкновении реакция не произойдет, если энергия превышает E_A, реакция произойдет. Энергия активации не зависит от температуры. Для большинства обычных реакций энергия активации изменяется в пределах от 50 до 100 кДж/моль.

Энергию активации можно определить, измерив константы скорости при двух температурах. Из уравнения Аррениуса следует, что

$$E_A = \frac{R \cdot T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \cdot \ln\frac{k_2}{k_1}.$$

Некоторые реакции проявляют аномальные температурные эффекты. Так, например, скорость биохимических реакций, катализируемых ферментами, при нагревании проходит через максимум (рис. 4.3, *б*).

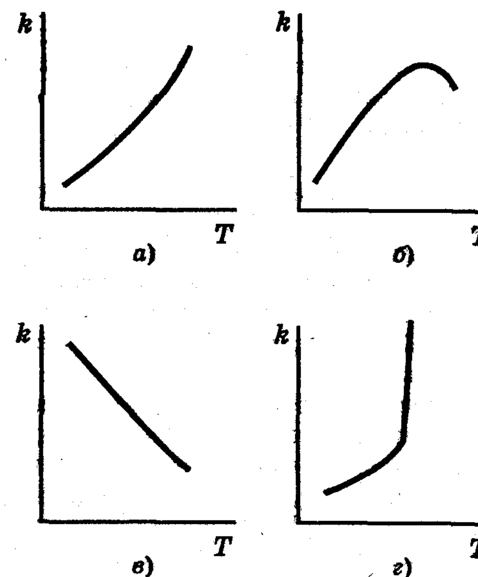


Рис. 4.3.

Температурные эффекты в кинетике: *а* — нормальная реакция; *б* — ферментативная реакция; *в* — тримолекулярная реакция; *г* — тепловой взрыв.

Вплоть до некоторой критической температуры скорость ферментативной реакции увеличивается в соответствии с уравнением Аррениуса, а затем происходит денатурация фермента, каталитическое действие пропадает и скорость уменьшается.

Скорость тримолекулярных реакций также обычно уменьшается с ростом температуры (рис. 4.3, *в*), так как эффективная энергия активации для них оказывается отрицательной.

Некоторые разветвленные цепные реакции при нагревании выше критической температуры приобретают взрывной характер (рис. 4.3, *г*). Это явление носит название теплового взрыва. Оно характерно для реакций горения водорода, фосфина и паров фосфора в кислороде.

КАТАЛИЗ — изменение скорости химической реакции в присутствии катализаторов. Катализ называется *положительным*, если скорость реакции увеличивается, и *отрицательным*, если скорость уменьшается. При *гомогенном катализе* реагенты и катализатор находятся в одной фазе, при *гетерогенном катализе* — в разных фазах.

Катализатор — вещество, участвующее в реакции и изменяющее ее скорость, но остающееся неизменным после того, как химическая реакция заканчивается. Катализатор, замедляющий реакцию, называют *ингибитором*. Биологические катализаторы белковой природы называют *ферментами*.

Механизм действия катализаторов связан с тем, что они образуют промежуточные соединения с исходными веществами и тем самым изменяют путь реакции, причем новый путь характеризуется меньшей

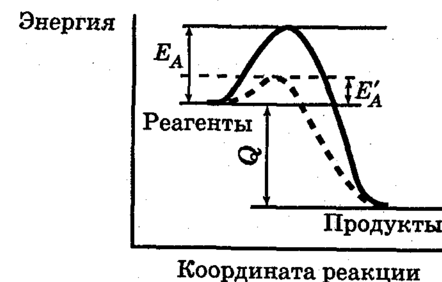


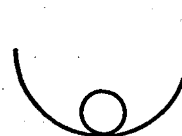
Рис. 4.4.

Изменение энергии активации в каталитической реакции. Пунктирная линия — энергетическая кривая каталитической реакции. E_A и E'_A — энергии активации без катализатора и с катализатором, соответственно. Тепловой эффект каталитической реакции — такой же, как и в отсутствие катализатора.

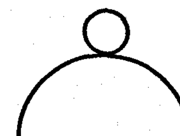
высотой энергетического барьера, т. е. меньшей энергией активации по сравнению с некатализируемой реакцией (рис. 4.4).

§ 4.4. Химическое равновесие

РАВНОВЕСИЕ — состояние системы, при котором ее параметры не зависят от времени. Различают устойчивое, неустойчивое и безразличное равновесие:



Устойчивое равновесие



Неустойчивое равновесие

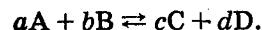


Безразличное равновесие

Устойчивое равновесие характеризуется тем, что система противодействует внешним воздействиям: при небольшом отклонении в системе возникают силы, которые возвращают ее в устойчивое равновесие. Напротив, при неустойчивом равновесии внешние воздействия уводят систему от положения равновесия. При безразличном равновесии внешние воздействия не приводят к появлению новых сил.

ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ — это такое состояние химической системы, при котором с течением времени не происходит изменения концентраций веществ. Химическое равновесие устанавливается в *обратимых* химических реакциях, т. е. реакциях, которые могут протекать как в прямом, так и в обратном направлении. Химическое равновесие всегда устойчиво.

Состояние равновесия обозначается значком «$\rightleftarrows$»:



$$aA + bB \rightleftarrows cC + dD.$$

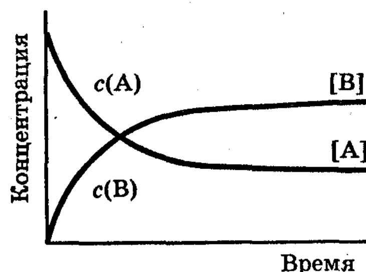


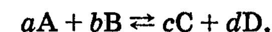
Рис. 4.5.

Изменение концентраций исходного вещества и продукта реакции $A \rightleftarrows B$ при стремлении к равновесию. Константа равновесия $K = [B]/[A] > 1$.

Равновесные концентрации веществ определяются их начальными концентрациями и константой равновесия.

В состоянии химического равновесия скорости прямой и обратной реакций равны.

КОНСТАНТА РАВНОВЕСИЯ количественно характеризует химическое равновесие. Для обратимой реакции



$$aA + bB \rightleftarrows cC + dD,$$

протекающей в растворе, константа равновесия выражается через равновесные концентрации, обозначается K_c и равна произведению концентраций продуктов, деленному на произведение концентраций исходных веществ:

$$K_c = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b},$$

где квадратные скобки обозначают равновесные концентрации участников реакции (в моль/л).

Для аналогичной реакции, протекающей в газовой фазе, константа равновесия выражается через давления веществ, обозначается K_p и равна произведению давлений продуктов, деленному на произведение давлений исходных веществ:

$$K_p = \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b}.$$

Чем больше константа равновесия K_c или K_p, тем сильнее равновесие смещено в сторону образования продуктов прямой реакции.

Общие свойства констант равновесия

1. *Закон действующих масс для химического равновесия*: любая константа равновесия не зависит от концентраций или давлений отдельных веществ. При изменении концентрации (давления) одного из веществ концентрации (давления) остальных веществ также изменяются и константа равновесия остается постоянной.

2. Константы равновесия зависят только от природы реагирующих веществ и температуры.

Если реакция протекает при постоянном давлении, то зависимость константы равновесия от температуры определяется тепловым эффектом прямой реакции:

$$\ln K_p = -\frac{\Delta H}{RT} + \text{const},$$

где const — не зависящая от температуры величина.

Если реакция эндотермическая ($\Delta H > 0$), то константа равновесия при нагревании увеличивается; для экзотермической реакции нагревание уменьшает константу равновесия.

ПРИНЦИП ЛЕ ШАТЕЛЬЕ: если на систему, находящуюся в *устойчивом* равновесии, оказать внешнее воздействие, то равновесие сместится так, чтобы уменьшить эффект внешнего воздействия.

Примеры.

1) Увеличение давления смещает равновесие в сторону уменьшения количества молекул газа.

2) Увеличение (уменьшение) температуры смещает равновесие в сторону реакции, протекающей с поглощением (выделением) теплоты.

3) Добавление в равновесную смесь какого-либо компонента реакции сдвигает равновесие в сторону уменьшения количества этого компонента. Увеличение концентрации исходных веществ и удаление продуктов из сферы реакции смещают равновесие в сторону прямой реакции.

4) Катализаторы не влияют на положение равновесия, а только ускоряют его установление.

Глава 5. РАСТВОРЫ

РАСТВОР — однородная система переменного состава, содержащая два или большее число веществ. Вещество, взятое в избытке и в том же агрегатном состоянии, что и сам раствор, принято считать *растворителем*, а компонент, взятый в недостатке, — *растворенным веществом*. Размер частиц в истинных растворах — порядка размеров молекул (~ 10^{-10} м).

Классификация растворов

1) По агрегатному состоянию: твердые, жидкие и газообразные. Газообразные растворы — воздух и другие смеси газов. Жидкие растворы — однородные смеси газов, жидкостей и твердых тел с жидкостями. Твердыми растворами являются многие сплавы.

Наибольшее значение имеют жидкие смеси, в которых растворителем является жидкость. Наиболее распространенный неорганический растворитель — вода. Органические растворители: метанол (CH_3OH), этанол (C_2H_5OH), диэтиловый эфир ($(C_2H_5)_2O$), ацетон (CH_3COCH_3), бензол (C_6H_6), четыреххлористый углерод (CCl_4) и др.



2) По содержанию растворенного вещества: разбавленные и концентрированные. В концентрированном растворе массовая доля растворенного вещества больше 30%.

3) По степени насыщенности: *насыщенные* и *ненасыщенные*.

Насыщенный раствор — раствор, находящийся в равновесии с растворяемым веществом. В насыщенном растворе массовая доля вещества — максимально возможная при данной температуре.

РАСТВОРИМОСТЬ веществ зависит от природы и агрегатного состояния растворителя и растворенного вещества, а также от температуры и давления.

1) Газы при обычных условиях смешиваются друг с другом неограниченно.

2) Растворимость газов и твердых веществ в жидкостях изменяется в очень широких пределах: от 10^{-20} г (HgS) до сотен граммов ($AgNO_3$). Растворимость жидкостей может быть бесконечно большой: существуют жидкости, неограниченно смешивающиеся друг с другом — C_2H_5OH и H_2O, бензол и толуол. Твердые вещества и газы всегда ограниченно растворимы в жидкостях.

Качественное правило: подобное растворяется в подобном. В неполярных растворителях (C_6H_6, CCl_4) хорошо растворимы неполярные вещества (Br_2, I_2). В полярных растворителях (H_2O, C_2H_5OH) хорошо растворимы многие полярные вещества (NH_3, глю-

коза) и вещества с ионным типом связи (KCl, $AgNO_3$).

Количественная характеристика — *коэффициент растворимости* (или просто *растворимость*): масса вещества, которая может раствориться в 100 г растворителя.

Зависимость растворимости от температуры и давления

1) Растворимость твердых веществ в жидкостях, как правило, увеличивается с ростом температуры и мало зависит от давления.

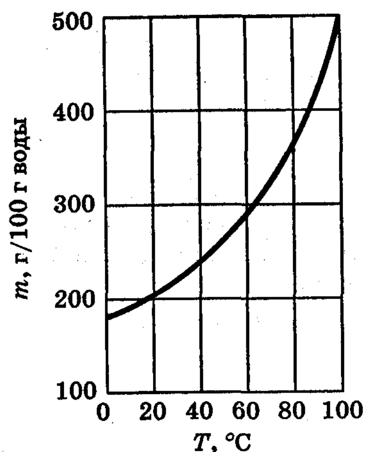


Рис. 5.1.
Зависимость растворимости сахарозы ($C_{12}H_{22}O_{11}$) в воде от температуры.

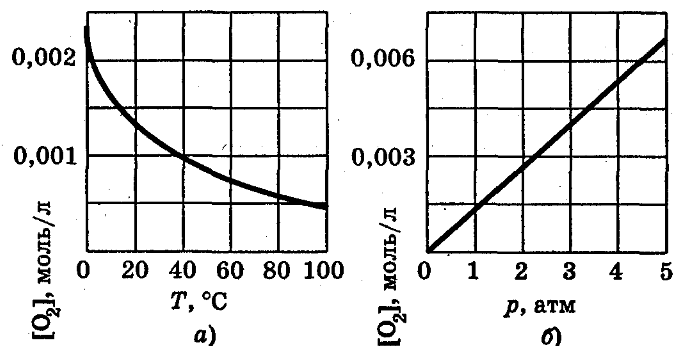


Рис. 5.2.
Зависимость растворимости кислорода в воде от:
а — температуры, *б* — давления.

2) Растворимость газов в жидкостях уменьшается с ростом температуры и увеличивается с ростом давления газа (см. *закон Генри*).

Способы выражения состава растворов

1. *Массовая доля* растворенного вещества — безразмерная величина, равная отношению массы вещества к массе раствора:

$$\omega = m(\text{в-ва})/m(\text{р-ра}).$$

Массовую долю выражают в долях единицы или в процентах (например, $\omega = 0{,}01$ или $\omega = 1\%$).

2. *Мольная доля* растворенного вещества — безразмерная величина, равная отношению числа молей вещества к общему числу молей всех веществ в растворе:

$$x = \nu_i/\Sigma\nu_i.$$

3. *Молярная концентрация* (*молярность*) — число молей вещества в 1 л раствора:

$$C = \nu(\text{в-ва})/V(\text{р-ра}).$$

Молярная концентрация выражается в моль/л (эта размерность иногда обозначается М, например: 2М NaOH).

4. *Моляльность* — число молей вещества в 1 кг растворителя:

$$m = \nu(\text{в-ва})/m(\text{р-ля}).$$

Моляльность выражается в моль/кг (эта размерность иногда обозначается m, например: $0{,}2m$ NaOH). В разбавленном растворе $m \approx C$.

Молярная концентрация растворенного вещества C и его массовая доля ω связаны соотношениями:

$$C(\text{X}) = 1000 \cdot \omega(\text{X}) \cdot \rho(\text{р-ра})/M(\text{X}),$$

$$\omega(\text{X}) = C(\text{X}) \cdot M(\text{X})/(1000\rho),$$

где ω выражено в долях единицы; M(X) — молярная масса растворенного вещества, г/моль; ρ — плотность раствора, г/мл.

КОЛЛИГАТИВНЫЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ — свойства, которые зависят только от числа растворенных частиц, но не зависят от природы растворенного вещества.

1. Понижение давления пара. При растворении нелетучих веществ в воде (или другом растворителе) давление пара над раствором уменьшается.

Закон Рауля. 1) Давление пара над раствором p прямо пропорционально мольной доле растворителя x:

$$p = x \cdot p^*,$$

где p^* — давление пара чистого растворителя.

2) Понижение давления пара над раствором Δp прямо пропорционально мольной доле растворенного вещества y:

$$\Delta p = p^* - p = y \cdot p^*.$$

Закон Генри. Растворимость (мольная доля y) газа в жидком растворителе прямо пропорциональна давлению газа p (см. рис. 5.2, *б*):

$$y = p/K,$$

где K — *константа Генри* (размерность — атм).

Таблица 5.1

Константы Генри некоторых газов для водных растворов при 25 °С

Газ	K, атм
CH_4	413
CO_2	1645
H_2	70 300
N_2	85 700
O_2	43 400

2. Понижение температуры замерзания. Растворы замерзают при более низкой температуре, чем чистые растворители. Понижение температуры замерзания ΔT раствора неэлектролита прямо пропорционально моляльности m растворенного вещества:

$$\Delta T_{\text{зам}} = K \cdot m,$$

где K — *криоскопическая константа* растворителя.

При растворении электролита число частиц в растворе увеличивается за счет электролитической

диссоциации. Для учета этого эффекта в выражение для ΔT вводят поправочный *изотонический коэффициент i*:

$$\Delta T_{зам} = i \cdot K \cdot m.$$

Изотонический коэффициент равен отношению числа частиц, полученных после диссоциации, к общему числу молекул электролита. Если молекула электролита диссоциирует на n ионов, а степень диссоциации равна α, то изотонический коэффициент равен

$$i = 1 + \alpha(n - 1).$$

Измеряя понижение температуры замерзания, можно определить молярную массу растворенного вещества.

3. Повышение температуры кипения. Растворы нелетучих веществ кипят при более высокой температуре, чем чистые растворители. Повышение температуры кипения ΔT раствора неэлектролита прямо пропорционально моляльности m растворенного вещества:

$$\Delta T_{кип} = E \cdot m,$$

где E — *эбуллиоскопическая константа* растворителя.

Таблица 5.2

Криоскопические и эбуллиоскопические константы некоторых растворителей

Растворитель	*K*, К · кг/моль	*E*, К · кг/моль
H_2O	1,86	0,51
C_6H_6	5,12	2,53
CCl_4	30	4,95
CS_2	3,8	2,37

Повышение температуры кипения электролита выражается через изотонический коэффициент i:

$$\Delta T_{кип} = i \cdot K \cdot m.$$

4. Осмотическое давление. *Осмос* — переход растворителя через полупроницаемую мембрану в более концентрированный раствор.

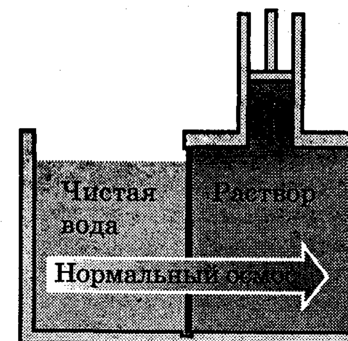


Рис. 5.3.
Явление осмоса.

Этот перенос можно остановить, если к раствору приложить некоторое давление, которое называют *осмотическим*. Осмотическое давление П разбавленных растворов описывается *уравнением Вант-Гоффа*:

$$П = CRT,$$

где C — молярная концентрация раствора, R — газовая постоянная, T — абсолютная температура.

Измеряя осмотическое давление, можно определить молярную массу растворенного вещества. Этот метод обычно используют для белков.

ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКАЯ ДИССОЦИАЦИЯ — распад некоторых веществ на ионы в растворе под действием молекул растворителя или в расплаве. Вещества, распадающиеся на ионы, называют *электролитами*. Электролиты — вещества с ионной или сильно полярной ковалентной связью: кислоты, основания, соли. Остальные вещества — *неэлектролиты*; к ним относятся вещества с неполярной или слабо полярной ковалентной связью; например, многие органические соединения.

Теория электролитической диссоциации

1. При растворении в воде электролиты распадаются на положительные ионы (*катионы*) и отрицательные ионы (*анионы*). Ионы в растворе взаимодействуют с молекулами воды (*гидратация*). Процесс диссоциации является обратимым.

2. Под действием постоянного электрического тока катионы движутся к катоду, анионы — к аноду.

3. Степень диссоциации зависит от природы электролита и растворителя, концентрации электролита и температуры.

Степень диссоциации (α) — отношение числа молекул, распавшихся на ионы (N') к общему числу растворенных молекул (N):

$$\alpha = N'/N;$$

α может изменяться от 0 (диссоциации нет) до 1 (полная диссоциация).

Сильный электролит — вещество, степень диссоциации которого больше 30%. К сильным электролитам относят:

а) все соли — как растворимые, так и плохо растворимые;

б) сильные кислоты — HCl, HBr, HI, HNO_3, $HClO_3$, $HClO_4$, $H_2SO_{4(разб)}$;

в) сильные основания (щелочи) — $LiOH$, $NaOH$, KOH, $Ba(OH)_2$.

Слабый электролит — вещество, степень диссоциации которого меньше 3%. К слабым электролитам относят:

а) слабые кислоты — H_2S, H_2SO_3, H_2CO_3, CH_3COOH, C_6H_5OH, H_2SiO_3;

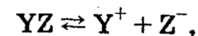
б) слабые основания — нерастворимые гидроксиды металлов и NH_4OH.

Степень диссоциации зависит от концентрации вещества в растворе, поэтому некоторые слабые электролиты при разбавлении могут стать сильными.

Пример. Уксусная кислота CH_3COOH — слабый электролит при обычных концентрациях $c > 0{,}01$ моль/л, сильный электролит при концентрации $c < 10^{-4}$ моль/л.

КОНСТАНТА ДИССОЦИАЦИИ — константа равновесия электролитической диссоциации. Она равна отношению произведений концентраций ионов, образующихся при диссоциации, к концентрации исходных частиц.

Для электролита YZ, диссоциирующего по уравнению



$$YZ \rightleftarrows Y^+ + Z^-,$$

константа диссоциации равна

$$K = \frac{[Y^+]\cdot[Z^-]}{[YZ]}.$$

Константа диссоциации *зависит* только от природы электролита и растворителя, а также от температуры. Константа диссоциации *не зависит* от концентрации электролита.

Связь между константой диссоциации и степенью диссоциации (закон разведения Оствальда). Если молярная концентрация электролита типа YZ равна c, а степень диссоциации α, то константа диссоциации равна

$$K = \frac{[Y^+] \cdot [Z^-]}{[YZ]} = \frac{\alpha^2}{1-\alpha}c.$$

Для слабых электролитов степень диссоциации мала, и ей можно пренебречь в знаменателе по сравнению с единицей:

$$K \approx \alpha^2 c,$$

$$\alpha \approx \sqrt{\frac{K}{c}}.$$

Степень диссоциации электролитов увеличивается при разбавлении.

Константы диссоциации кислот. Одноосновные кислоты диссоциируют в водном растворе по общему уравнению



$$HA \rightleftarrows H^+ + A^-,$$

где A^- — кислотный остаток. Константа диссоциации равна

$$K_a = \frac{[H^+] \cdot [A^-]}{[HA]},$$

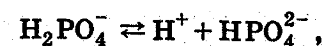
где индекс a (acid) обозначает кислотный тип диссоциации.

Диссоциация многоосновных кислот происходит в несколько стадий, каждая из которых характеризуется своей константой:



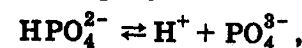
$$H_3PO_4 \rightleftarrows H^+ + H_2PO_4^-,$$

$$K_1 = \frac{[H^+] \cdot [H_2PO_4^-]}{[H_3PO_4]} = 7{,}5 \cdot 10^{-3};$$



$$H_2PO_4^- \rightleftarrows H^+ + HPO_4^{2-},$$

$$K_2 = \frac{[H^+] \cdot [HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]} = 6{,}2 \cdot 10^{-8};$$



$$HPO_4^{2-} \rightleftarrows H^+ + PO_4^{3-},$$

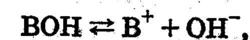
$$K_3 = \frac{[H^+] \cdot [PO_4^{3-}]}{[HPO_4^{2-}]} = 2{,}2 \cdot 10^{-13}.$$

Для характеристики силы кислот используют также отрицательный логарифм константы диссоциации, который называют *показателем кислотности:*

$$pK_a = -\lg K_a.$$

Чем больше pK_a, тем слабее кислота.

Константы диссоциации оснований. Однокислотные основания диссоциируют в водном растворе по общему уравнению



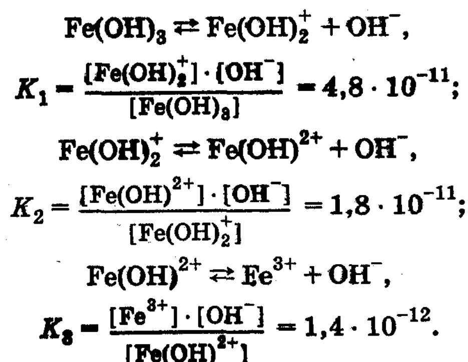
$$BOH \rightleftarrows B^+ + OH^-,$$

где B^+ — основной остаток. Константа диссоциации равна

$$K_b = \frac{[B^+] \cdot [OH^-]}{[BOH]},$$

где индекс b (base) обозначает основной тип диссоциации.

Диссоциация многокислотных оснований происходит в несколько стадий, каждая из которых характеризуется своей константой:



$$Fe(OH)_3 \rightleftarrows Fe(OH)_2^+ + OH^-,$$

$$K_1 = \frac{[Fe(OH)_2^+]\cdot[OH^-]}{[Fe(OH)_3]} = 4{,}8\cdot 10^{-11};$$

$$Fe(OH)_2^+ \rightleftarrows Fe(OH)^{2+} + OH^-,$$

$$K_2 = \frac{[Fe(OH)^{2+}]\cdot[OH^-]}{[Fe(OH)_2^+]} = 1{,}8\cdot 10^{-11};$$

$$Fe(OH)^{2+} \rightleftarrows Fe^{3+} + OH^-,$$

$$K_3 = \frac{[Fe^{3+}]\cdot[OH^-]}{[Fe(OH)^{2+}]} = 1{,}4\cdot 10^{-12}.$$

Для характеристики силы оснований используют также отрицательный логарифм константы диссоциации, который называют ***показателем основности***:

$$pK_b = -\lg K_b.$$

Чем больше pK_b, тем слабее основание.

Главное применение констант диссоциации — расчет равновесного состава раствора электролита.

Пример. В растворе фосфорной кислоты H_3PO_4 существуют шесть типов частиц: H^+, OH^-, H_3PO_4, $H_2PO_4^-$, $H_2PO_4^{2-}$, PO_4^{3-}. Для расчета концентраций этих частиц используют шесть уравнений:

а) три уравнения для констант диссоциации K_1, K_2, K_3;

б) уравнение для ионного произведения воды K_w;

в) уравнение электронейтральности — число положительных зарядов в растворе должно быть равно числу отрицательных:

$$[H^+] = [OH^-] + [H_2PO_4^-] + 2[HPO_4^{2-}] + 3[PO_4^{3-}];$$

г) уравнение материального баланса — число частиц, содержащих фосфор, должно быть равно исходному числу молекул фосфорной кислоты:

$$[H_3PO_4] + [H_2PO_4^-] + [HPO_4^{2-}] + [PO_4^{3-}] = C(H_3PO_4).$$

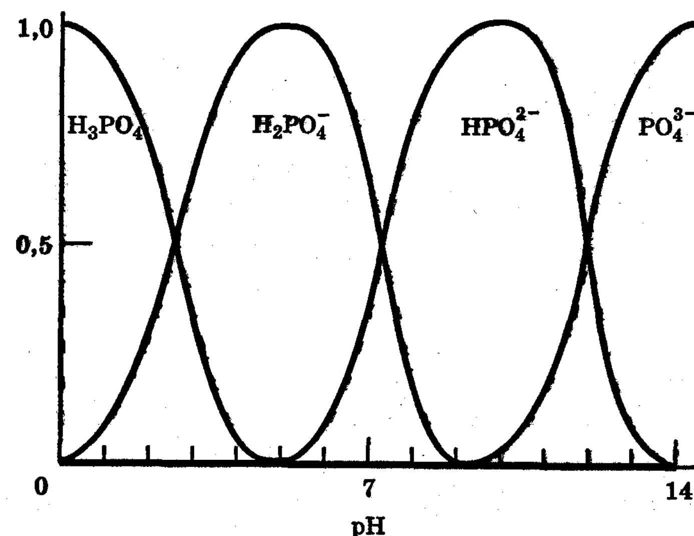


Рис. 5.4.
Зависимость концентрации частиц в растворе H_3PO_4 от кислотности раствора (pH).

ИОННОЕ ПРОИЗВЕДЕНИЕ ВОДЫ K_w — константа диссоциации воды. Вода диссоциирует по уравнению:



$$H_2O \rightleftarrows H^+ + OH^-.$$

Вода — очень слабый электролит, поэтому ее концентрация не изменяется при диссоциации и $[H_2O]$ не входит в выражение для константы равновесия. *Ионное произведение воды* равно

$$K_w = [H^+][OH^-].$$

Оно зависит только от температуры: во всех водных растворах $K_w = 1,0 \cdot 10^{-14}$ при 25 °С.

В чистой воде

$$[H^+] = [OH^-] = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7} \text{ моль/л}.$$

Если к воде добавить кислоту, то концентрация ионов H^+ в растворе увеличится, а концентрация ионов OH^- уменьшится. Напротив, если к воде добавить щелочь, то концентрация $[OH^-]$ увеличится, а $[H^+]$ уменьшится. Таким образом, в кислых растворах $[H^+] > 10^{-7}$ моль/л, в нейтральных $[H^+] = 10^{-7}$ моль/л, в щелочных $[H^+] < 10^{-7}$ моль/л. Для характеристики кислотности среды вместо концентрации $[H^+]$ используют ее логарифм.

Водородный показатель pH:

$$pH = -\lg [H^+].$$

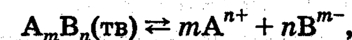
В кислых растворах pH < 7; в нейтральных pH = 7; в щелочных pH > 7.

Таблица 5.3

Значения кислотности среды

pH	$[H^+]$	$[OH^-]$	
0	10^0	10^{-14}	Повышение кислотности ↑
1	10^{-1}	10^{-13}	
2	10^{-2}	10^{-12}	
3	10^{-3}	10^{-11}	
4	10^{-4}	10^{-10}	
5	10^{-5}	10^{-9}	
6	10^{-6}	10^{-8}	
7	10^{-7}	10^{-7}	Нейтральность
8	10^{-8}	10^{-6}	Повышение щелочности ↓
9	10^{-9}	10^{-5}	
10	10^{-10}	10^{-4}	
11	10^{-11}	10^{-3}	
12	10^{-12}	10^{-2}	
13	10^{-13}	10^{-1}	
14	10^{-14}	10^{-0}	

ПРОИЗВЕДЕНИЕ РАСТВОРИМОСТИ — константа диссоциации малорастворимых веществ в насыщенном растворе. Для вещества, диссоциирующего по уравнению

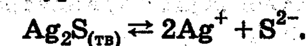


$$A_mB_n(\text{тв}) \rightleftarrows mA^{n+} + nB^{m-},$$

произведение растворимости имеет вид

$$\text{ПР}(A_mB_n) = [A^{n+}]^m \cdot [B^{m-}]^n.$$

Пример. Сульфид серебра при растворении в воде диссоциирует по уравнению



$$Ag_2S_{(\text{тв})} \rightleftarrows 2Ag^+ + S^{2-}.$$

Произведение растворимости сульфида серебра равно

$$ПР(Ag_2S) = [Ag^+]^2 \cdot [S^{2-}].$$

Если произведение концентраций ионов в растворе превышает ПР, то из раствора выпадает осадок. Если это произведение меньше ПР, то осадок не выпадает.

ИОННЫЕ РЕАКЦИИ В РАСТВОРАХ — это реакции между ионами в растворах электролитов. По принципу Ле Шателье, все реакции идут в сторону уменьшения общего числа ионов в растворе. Это число может уменьшаться в следующих случаях:

а) выпадение осадка,

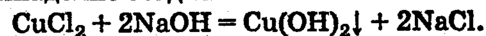
б) выделение газа,

в) образование слабого электролита — воды, слабой кислоты или комплексного соединения.

Ионные реакции записывают с помощью полных или сокращенных ***ионных уравнений***, показывающих, какие ионы и молекулы реагируют друг с другом.

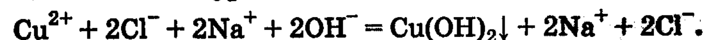
Примеры.

а) Выпадение осадка:



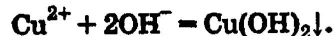
$$CuCl_2 + 2NaOH = Cu(OH)_2\downarrow + 2NaCl.$$

Полное ионное уравнение:



$$Cu^{2+} + 2Cl^- + 2Na^+ + 2OH^- = Cu(OH)_2\downarrow + 2Na^+ + 2Cl^-.$$

Сокращенное ионное уравнение:



$$Cu^{2+} + 2OH^- = Cu(OH)_2\downarrow.$$

б) Выделение газа:



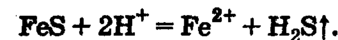
$$FeS + 2HCl = FeCl_2 + H_2S\uparrow.$$

Полное ионное уравнение:



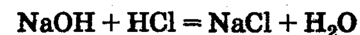
$$FeS + 2H^+ + 2Cl^- = Fe^{2+} + 2Cl^- + H_2S\uparrow.$$

Сокращенное ионное уравнение:



$$FeS + 2H^+ = Fe^{2+} + H_2S\uparrow.$$

в) 1. Образование воды:



$$NaOH + HCl = NaCl + H_2O$$

или



$$H^+ + OH^- = H_2O.$$

2. Образование слабой кислоты:



$$KNO_2 + HCl = KCl + HNO_2$$

или



$$NO_2^- + H^+ = HNO_2.$$

3. Образование комплексного соединения:



$$CuCl_2 + 4NH_3 = [Cu(NH_3)_4]Cl_2$$

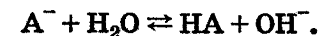
или



$$Cu^{2+} + 4NH_3 = [Cu(NH_3)_4]^{2+}.$$

ГИДРОЛИЗ СОЛЕЙ — обратимая или необратимая реакция солей с водой.

1. Если соль образована сильным основанием и слабой кислотой НА, то в водном растворе она диссоциирует с образованием ионов кислотного остатка A^-, которые стремятся забрать протоны у воды:



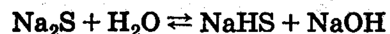
$$A^- + H_2O \rightleftarrows HA + OH^-.$$

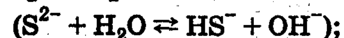
Константа гидролиза выражается через ионное произведение воды и константу диссоциации кислоты:

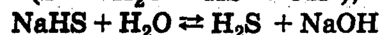
$$K_h = \frac{[HA] \cdot [OH^-]}{[A^-]} = \frac{K_w}{K_a(HA)}.$$

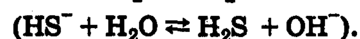
Чем слабее кислота, тем сильнее гидролиз ее соли.

При растворении солей многоосновных кислот гидролиз протекает ступенчато, например:


$$Na_2S + H_2O \rightleftarrows NaHS + NaOH$$


$$(S^{2-} + H_2O \rightleftarrows HS^- + OH^-);$$

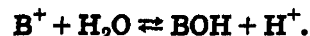

$$NaHS + H_2O \rightleftarrows H_2S + NaOH$$


$$(HS^- + H_2O \rightleftarrows H_2S + OH^-).$$

Гидролиз по второй ступени протекает значительно слабее, чем по первой.

Реакция среды при гидролизе солей этого типа — щелочная.

2. Соли слабого основания BOH и сильной кислоты в растворе диссоциируют с образованием ионов B^+, которые стремятся отнять гидроксид-ионы у воды:

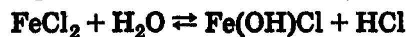

$$B^+ + H_2O \rightleftarrows BOH + H^+.$$

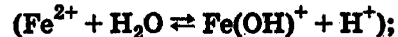
Константа гидролиза выражается через ионное произведение воды и константу диссоциации основания:

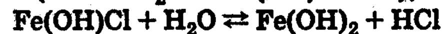
$$K_h = \frac{[BOH] \cdot [H^+]}{[B^+]} = \frac{K_w}{K_b(BOH)}.$$

Чем слабее основание, тем сильнее гидролиз его соли.

Если основание многокислотное, то гидролиз его соли может протекать в две стадии, например:


$$FeCl_2 + H_2O \rightleftarrows Fe(OH)Cl + HCl$$


$$(Fe^{2+} + H_2O \rightleftarrows Fe(OH)^+ + H^+);$$


$$Fe(OH)Cl + H_2O \rightleftarrows Fe(OH)_2 + HCl$$


$$(Fe(OH)^+ + H_2O \rightleftarrows Fe(OH)_2 + H^+).$$

Гидролиз по второй ступени протекает значительно слабее, чем по первой.

Реакция среды при гидролизе солей этого типа — кислая.

3. Соли слабого основания и слабой кислоты, например Al_2S_3. При растворении в воде эти соли, как правило, гидролизуются полностью с образованием слабой кислоты и слабого основания:


$$Al_2S_3 + 6H_2O = 2Al(OH)_3\downarrow + 3H_2S\uparrow.$$

Такие реакции практически необратимы.

Реакция среды в растворах подобных солей зависит от растворимости и относительной силы образующихся кислоты и основания.

4. Соли сильного основания и сильной кислоты (например, NaCl) не гидролизуются, и растворы этих солей имеют нейтральную реакцию.

Глава 6. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ

СТЕПЕНЬ ОКИСЛЕНИЯ — условный заряд атома в молекуле, вычисленный в предположении, что все связи имеют ионный характер. Это означает, что более электроотрицательный атом, смещая к себе одну электронную пару, приобретает заряд –1. Неполярная связь между одинаковыми атомами не дает вклада в степень окисления.

Правила определения степеней окисления

1) Степень окисления элемента в простом веществе равна 0.

2) Степень окисления фтора во всех соединениях, кроме F_2, равна –1. ***Пример***: $S^{+6}F_6^{-1}$.

3) Степень окисления кислорода во всех соединениях, кроме O_2, O_3, F_2O и перекисных соединений, равна –2. ***Примеры***: $C^{+4}O_2^{-2}$, $H_2^{+1}O_2^{-1}$.

4) Степень окисления водорода равна +1, если в соединении есть хотя бы один неметалл; –1 в соедине-



ниях с металлами (гидридах); 0 в H_2. ***Примеры***: $C^{-4}H_4^{+1}$, $Ba^{+2}H_2^{-1}$.

5) Степень окисления металлов всегда положительна (кроме простых веществ). Степень окисления металлов главных подгрупп, как правило, равна номеру группы. Степень окисления металлов побочных подгрупп всегда может принимать несколько значений. ***Примеры***: $Na^{+1}Cl^{-1}$, $Al_2^{+3}O_3^{-2}$, $Cr^{+2}O^{-2}$, $Cr_2^{+3}O_3^{-2}$, $Cr^{+6}O_3^{-2}$.

6) Максимальная положительная степень окисления равна номеру группы (исключения — Cu^{+2}, Au^{+3}). Минимальная степень окисления равна номеру группы минус восемь. ***Примеры***: $H^{+1}N^{+5}O_3^{-2}$, $N^{-3}H_3^{+1}$.

7) Сумма степеней окисления атомов в молекуле (ионе) равна 0 (заряду иона).

Понятие «степень окисления» введено в предположении о полном смещении пар электронов к одному или другому атому (степень окисления показывает заряд ионов в образующемся соединении). Поэтому следует помнить, что в соединениях с ковалентной связью степень окисления может сильно отличаться от действительных зарядов на атомах в молекуле.

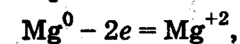
ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНАЯ РЕАКЦИЯ — химическая реакция, протекающая с изменением степеней окисления элементов. Окислительно-восстановительная реакция состоит из двух полуреакций: окисления и восстановления.

Таблица 6.1

Типичные степени окисления некоторых элементов в их соединениях

C	−4 CH_4	−3 C_2H_6	−2 C_2H_4	−1 RCH_2OH	0 CH_2Cl_2	+1 RCH=O	+2 RCOR′	+3 RCOOH	+4 CO_2
N	−3 NH_3, NH_4^+	+1 N_2O	+2 NO	+3 HNO_2, NO_2^-	+4 NO_2	+5 N_2O_5, HNO_3, NO_3^-			
P	−3 PH_3, Ca_3P_2	+3 P_2O_3, H_3PO_3, PCl_3	+5 P_2O_5, H_3PO_4, $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-}, PO_4^{3-}, PCl_5						
S	−2 H_2S, S^{2-}	+4 SO_2, SO_3^{2-}, HSO_3^-	+6 SO_3, H_2SO_4, HSO_4^-, SO_4^{2-}, SO_2Cl_2						
Cl	−1 HCl, Cl^-	+1 Cl_2O, HClO, ClO^-	+5 Cl_2O_5, $HClO_3$, ClO_3^-	+7 Cl_2O_7, $HClO_4$, ClO_4^-					
Cr	+2 CrO, $Cr(OH)_2$, Cr^{2+}	+3 Cr_2O_3, $Cr(OH)_3$, Cr^{3+}, $[Cr(OH)_4]^-$	+6 CrO_3, CrO_4^{2-}, $Cr_2O_7^{2-}$						
Mn	+2 MnO, $Mn(OH)_2$, Mn^{2+}	+4 MnO_2	+6 MnO_4^{2-}	+7 Mn_2O_7, MnO_4^-					
Fe	+2 FeO, $Fe(OH)_2$, Fe^{2+}	+3 Fe_2O_3, $Fe(OH)_3$, Fe^{3+}							
Cu	+1 Cu_2O, CuCl	+2 CuO, $Cu(OH)_2$, Cu^{2+}							

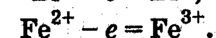
Окисление — процесс отдачи электронов атомом или ионом, например:



$$Mg^0 - 2e = Mg^{+2},$$

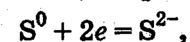


$$Br^- - e = Br^0,$$

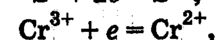


$$Fe^{2+} - e = Fe^{3+}.$$

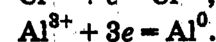
Восстановление — процесс присоединения электронов атомом или ионом, например:



$$S^0 + 2e = S^{2-},$$



$$Cr^{3+} + e = Cr^{2+},$$



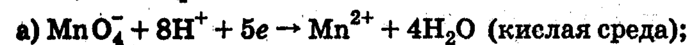
$$Al^{3+} + 3e = Al^0.$$

Окислитель — атом или ион, принимающий электроны.

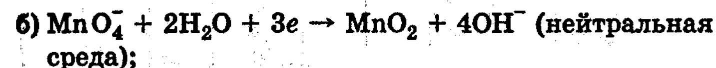
Сильные окислители: F_2, O_2, O_3, H_2O_2, Cl_2, HClO, $HClO_3$, H_2SO_4 (только концентрированная), HNO_3, HNO_2, NO_2, царская водка (смесь концентрированных HNO_3 и HCl), $KMnO_4$ (особенно в кислом растворе), MnO_2, $K_2Cr_2O_7$, CrO_3, PbO_2.

Важнейшие полуреакции восстановления окислителей:

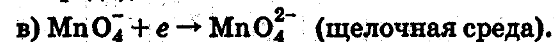
1) $KMnO_4$



а) $MnO_4^- + 8H^+ + 5e \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$ **(кислая среда);**

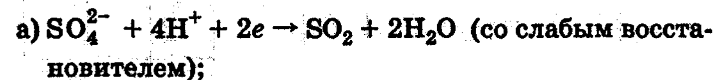


б) $MnO_4^- + 2H_2O + 3e \rightarrow MnO_2 + 4OH^-$ **(нейтральная среда);**



в) $MnO_4^- + e \rightarrow MnO_4^{2-}$ **(щелочная среда).**

2) H_2SO_4 (конц)



а) $SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e \rightarrow SO_2 + 2H_2O$ **(со слабым восстановителем);**

б) $SO_4^{2-} + 10H^+ + 8e \rightarrow H_2S + 4H_2O$ (с очень сильным восстановителем).

3) HNO_3

а) $NO_3^- + 2H^+ + e \rightarrow NO_2 + H_2O$ (конц. кислота со слабым восстановителем);

б) $NO_3^- + 4H^+ + 3e \rightarrow NO + 2H_2O$ (конц. кислота с сильным восстановителем или разбавленная кислота со слабым восстановителем);

в) $NO_3^- + 10H^+ + 8e \rightarrow NH_4^+ + 3H_2O$ (оч. разб. кислота с сильным восстановителем).

4) $K_2Cr_2O_7$

а) $Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$ (кислая среда);

б) $CrO_4^{2-} + 4H_2O + 3e \rightarrow [Cr(OH)_6]^{3-} + 2OH^-$ (щелочная среда).

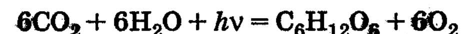
Восстановитель — атом или ион, отдающий электроны. Сильные восстановители: щелочные и щелочноземельные металлы, Mg, Al, H_2 (особенно в момент выделения), HI и иодиды, HBr и бромиды, H_2S и сульфиды, NH_3, PH_3, H_3PO_3, C, CO, Fe^{2+}, Cr^{2+}.

Окислитель	Восстановитель
принимает электроны (+*ne*)	отдает электроны (−*ne*)
понижает степень окисления	повышает степень окисления
восстанавливается	окисляется

Окислительно-восстановительные реакции в живой природе

Все процессы в живой природе сопровождаются превращениями энергии и ее переходами из одной формы в другую. В течение одного дня взрослый человек потребляет примерно 10 млн. Дж энергии. Главный источник энергии — химические реакции: окисление жиров и углеводов, поступающих в человеческий организм с пищей.

Синтез жиров и углеводов, которые есть в пище, тоже требует затрат энергии. Основной источник земной энергии — солнечный свет. Под действием света в зеленых растениях происходит превращение углекислого газа в глюкозу и кислород. Эту реакцию называют *фотосинтезом*. Суммарное уравнение фотосинтеза:



$$6CO_2 + 6H_2O + h\nu = C_6H_{12}O_6 + 6O_2$$

($h\nu$ — квант света). В исходном соединении (CO_2) на один атом углерода приходятся два атома кислорода, а в продукте реакции ($C_6H_{12}O_6$) — только один атом кислорода, который к тому же надо делить с атомами водорода. Поэтому в процессе фотосинтеза углерод отдает атомы кислорода и, следовательно, является окислителем. Восстановитель в этой реакции — атомы кислорода в составе воды.

Окислительно-восстановительные реакции играют основную роль в энергетическом балансе в живой природе. С их помощью солнечная энергия превращается в химическую, которая хранится в углеводах, а затем выделяется при окислении.

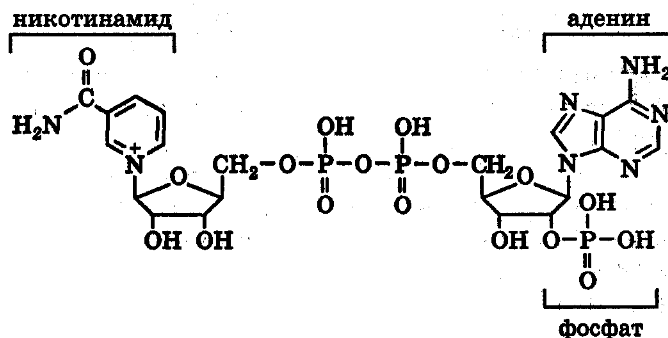
Биохимические окислители имеют ряд общих свойств:

1) это — слабые окислители;

2) они имеют более сложное строение, чем неорганические окислители;

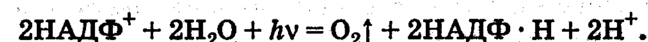
3) они не расходуются в результате реакции.

Среди биохимических окислителей главными считаются два сложных органических вещества: никотинамидадениндинуклеотидфосфат (сокращенно НАДФ$^+$):



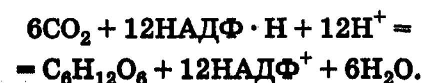
и никотинамидадениндинуклеотид (НАД$^+$), который отличается от НАДФ$^+$ отсутствием фосфатной группы в соседнем с остатком аденина положении. Первый окислитель участвует в процессе фотосинтеза и помогает аккумулировать солнечную энергию, а второй помогает расходовать накопленную энергию при окислении органических веществ кислородом.

Механизм действия этих окислителей можно показать на примере фотосинтеза. В процессе фотосинтеза НАДФ$^+$ использует световую энергию для окисления воды до кислорода, а сам присоединяет атом водорода и превращается в гидрированную форму НАДФ · Н:



$$2НАДФ^+ + 2H_2O + h\nu = O_2\uparrow + 2НАДФ \cdot H + 2H^+.$$

Углекислый газ окисляет образующийся НАДФ · Н и возвращает его обратно в НАДФ$^+$, а сам восстанавливается до глюкозы:



$$6CO_2 + 12НАДФ \cdot H + 12H^+ = C_6H_{12}O_6 + 12НАДФ^+ + 6H_2O.$$

Эта реакция протекает уже без участия света и называется *темновой*. Из этих двух уравнений видно, что НАДФ$^+$ и НАДФ · Н играют роль катализаторов: они переносят электроны в ходе окислительно-восстановительных процессов, но сами не расходуются.

Если уравнение световой реакции умножить на 6 и сложить с уравнением темновой реакции, то НАДФ$^+$, НАДФ · Н и Н$^+$ сократятся и получится суммарное уравнение фотосинтеза:



$$6CO_2 + 6H_2O = C_6H_{12}O_6 + 6O_2\uparrow.$$

Подобно тому, как НАДФ$^+$ помогает углекислому газу окислять воду, НАД$^+$ помогает кислороду воздуха окислять многие органические соединения (например, спирты) до альдегидов, альдегиды до карбоновых кислот и т. д. В свою очередь гидрированные формы этих соединений, НАДФ · Н и НАД · Н, восстанавливают многие окислители, например пероксид водорода. Все окислительно-восстановительные



реакции с участием НАДФ$^+$, НАД$^+$ и их гидрированных форм протекают с участием специальных белков-катализаторов (ферментов).

Составление уравнений окислительно-восстановительных реакций

1. Определение продуктов реакции. Для этого последовательно отвечают на три вопроса.

а) Какой элемент — **окислитель, какой** — восстановитель?

б) Какие степени окисления приобретают окислитель **и восстановитель после реакции?**

***Правило*: чем более сильный окислитель участвует в реакции, тем больше электронов отдает восстановитель и тем выше поднимается его степень окисления.**

Пример. H_2S под действием слабых окислителей **превращается в S ($S^{-2} - 2e \rightarrow S^0$), а под действием сильных окислителей — в H_2SO_4: ($S^{-2} - 8e \rightarrow S^{+6}$).**

Чем более сильный **восстановитель участвует в реакции**, тем больше электронов принимает окислитель и тем **сильнее понижается** его степень окисления.

Пример. HNO_3 под действием слабых восстановителей превращается в NO_2 ($N^{+5} + e \rightarrow N^{+4}$), а под действием сильных восстановителей — в NH_4NO_3 ($N^{+5} + 8e \rightarrow N^{-3}$).

в) В виде каких соединений существуют окисленные и восстановленные элементы в данной среде (кислой, щелочной или нейтральной)? — См. табл. 6.2.



Таблица 6.2

Формы существования некоторых элементов в кислой и щелочной средах

Элемент, степень окисления	**Кислая среда (H_2SO_4)**	**Щелочная среда (KOH)**
Типичный металл Пример: Fe^{+2}	Соль $FeSO_4$	Гидроксид $Fe(OH)_2$
Амфотерный металл Пример: Cr^{+3}	Соль $Cr_2(SO_4)_3$	Комплексный гидроксид $K_3[Cr(OH)_6]$
Переходный металл в высшей степени окисления Пример: Cr^{+6}	Соль $K_2Cr_2O_7$	Соль K_2CrO_4
Типичный неметалл Пример: P^{+5}	Кислота H_3PO_4	Соль K_3PO_4

Пример. Определение продуктов реакции



$$PH_3 + KMnO_4 + H_2SO_4 \rightarrow ?$$

а) PH_3 (P^{-3}) — восстановитель, $KMnO_4$ (Mn^{+7}) — окислитель.

б) Фосфор из P^{-3} переходит в высшую степень окисления P^{+5}, так как $KMnO_4$ в кислой среде — **сильный окислитель. Mn^{+7} в кислой среде всегда переходит в Mn^{+2}.**

в) P^{+5} в кислой среде существует в виде H_3PO_4, Mn^{2+} и K^+ — в виде $MnSO_4$ и K_2SO_4 (см. табл. 6.2).

Суммарный результат: $PH_3 + KMnO_4 + H_2SO_4 \rightarrow$ $\rightarrow H_3PO_4 + MnSO_4 + K_2SO_4 + H_2O$.

2. Расчет коэффициентов в уравнении реакции.

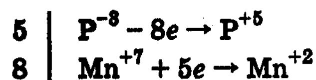
а) *Электронный баланс* — метод расчета коэффициентов, в котором рассматривают обмен электронами между атомами, имеющими определенные степени окисления. Он включает два этапа:

1) Запись уравнений полуреакций окисления и восстановления и подсчет числа отдаваемых и принимаемых электронов.

2) Каждое уравнение полуреакции умножается на такие целые числа, чтобы количества отданных и принятых электронов совпали, после чего уравнения складывают и получают суммарное уравнение.

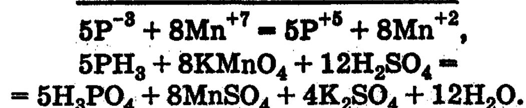
Пример.

$PH_3 + KMnO_4 + H_2SO_4 \rightarrow H_3PO_4 + MnSO_4 + K_2SO_4 + H_2O$.



$5 \mid P^{-3} - 8e \rightarrow P^{+5}$

$8 \mid Mn^{+7} + 5e \rightarrow Mn^{+2}$



$5P^{-3} + 8Mn^{+7} = 5P^{+5} + 8Mn^{+2}$,

$5PH_3 + 8KMnO_4 + 12H_2SO_4 =$

$= 5H_3PO_4 + 8MnSO_4 + 4K_2SO_4 + 12H_2O$.

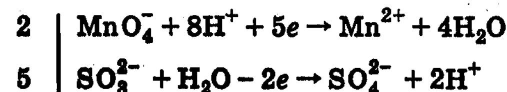
б) *Электронно-ионный баланс* — метод расчета коэффициентов, в котором рассматривают переход электронов от одних атомов или ионов к другим с учетом характера среды.

1) При составлении уравнений процессов окисления и восстановления вещества записывают в том виде, в каком они действительно находятся в растворе. Сильные электролиты записывают в виде ионов, слабые электролиты или нерастворимые вещества — в виде молекул. Для уравнивания числа атомов водорода и кислорода в каждой полуреакции используют молекулы H_2O и ионы H^+ (в кислой среде) или OH^- (в щелочной среде).

2) Каждое уравнение полуреакции умножают на такие целые числа, чтобы количества отданных и принятых электронов совпали, после чего уравнения складывают и получают суммарное уравнение.

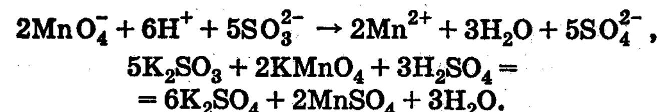
Пример 1.

$K_2SO_3 + KMnO_4 + H_2SO_4 \rightarrow MnSO_4 + K_2SO_4 + H_2O$.



$2 \mid MnO_4^- + 8H^+ + 5e \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$

$5 \mid SO_3^{2-} + H_2O - 2e \rightarrow SO_4^{2-} + 2H^+$



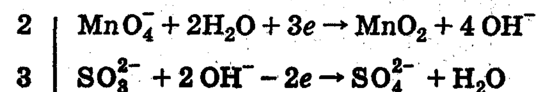
$2MnO_4^- + 6H^+ + 5SO_3^{2-} \rightarrow 2Mn^{2+} + 3H_2O + 5SO_4^{2-}$,

$5K_2SO_3 + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 =$

$= 6K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 3H_2O$.

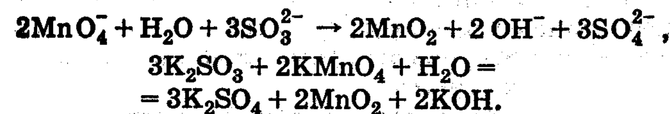
Пример 2.

$K_2SO_3 + KMnO_4 + H_2O \rightarrow MnO_2 + K_2SO_4 + KOH$.



$2 \mid MnO_4^- + 2H_2O + 3e \rightarrow MnO_2 + 4\,OH^-$

$3 \mid SO_3^{2-} + 2\,OH^- - 2e \rightarrow SO_4^{2-} + H_2O$



$2MnO_4^- + H_2O + 3SO_3^{2-} \rightarrow 2MnO_2 + 2\,OH^- + 3SO_4^{2-}$,

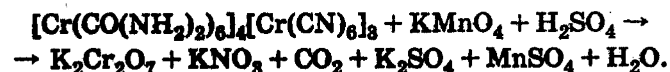
$3K_2SO_3 + 2KMnO_4 + H_2O =$

$= 3K_2SO_4 + 2MnO_2 + 2KOH$.

«Химический монстр»

Американский химик Роланд Стаут придумал тест на умение определять коэффициенты в окислительно-восстановительных реакциях. Он предло-

жил коллегам составить уравнение реакции окисления комплекса $[Cr(CO(NH_2)_2)_6]_4[Cr(CN)_6]_3$ сернокислым раствором перманганата калия. Схема реакции:



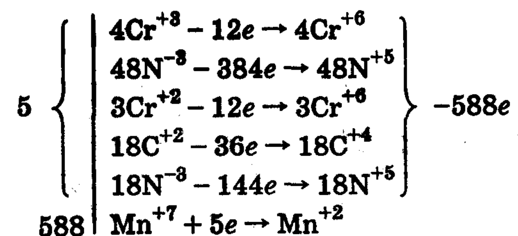
$$[Cr(CO(NH_2)_2)_6]_4[Cr(CN)_6]_3 + KMnO_4 + H_2SO_4 \rightarrow$$
$$\rightarrow K_2Cr_2O_7 + KNO_3 + CO_2 + K_2SO_4 + MnSO_4 + H_2O.$$

Эта реакция вызвала много споров среди преподавателей химии, в частности, по поводу того, как определять степени окисления элементов в комплексе. Если их определить по обычным правилам:



$$[\overset{+3}{Cr}(\overset{+4}{C}O(\overset{-3}{N}H_2)_2)_6]_4[\overset{+2}{Cr}(\overset{+2}{C}\overset{-3}{N})_6]_3,$$

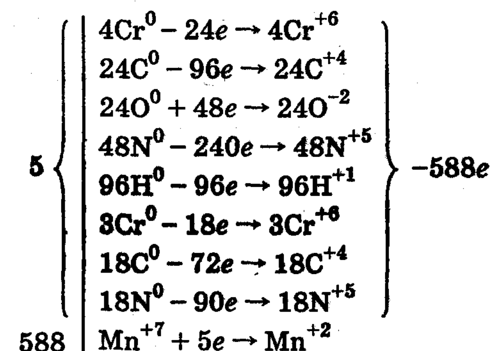
то электронный баланс выглядит следующим образом:



$$\begin{array}{r|l} & 4Cr^{+3} - 12e \rightarrow 4Cr^{+6} \\ & 48N^{-3} - 384e \rightarrow 48N^{+5} \\ 5 & 3Cr^{+2} - 12e \rightarrow 3Cr^{+6} \quad \Big\} -588e \\ & 18C^{+2} - 36e \rightarrow 18C^{+4} \\ & 18N^{-3} - 144e \rightarrow 18N^{+5} \\ 588 & Mn^{+7} + 5e \rightarrow Mn^{+2} \end{array}$$

Полученные коэффициенты 5 и 588 нужно еще умножить на 2, чтобы получить в левой части *четное* число атомов хрома, так как в правой части есть дихромат калия $K_2Cr_2O_7$ с двумя атомами хрома.

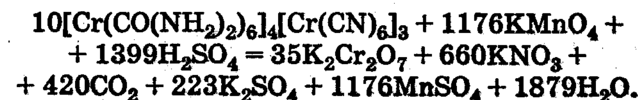
Оказывается, что точно такие же коэффициенты можно получить при любых других степенях окисления с одним важным условием: их сумма должна быть равна 0, так как молекулы электронейтральны. Самый простой вариант — всем элементам присвоить степень окисления 0:



$$\begin{array}{r|l} & 4Cr^{0} - 24e \rightarrow 4Cr^{+6} \\ & 24C^{0} - 96e \rightarrow 24C^{+4} \\ & 24O^{0} + 48e \rightarrow 24O^{-2} \\ & 48N^{0} - 240e \rightarrow 48N^{+5} \\ 5 & 96H^{0} - 96e \rightarrow 96H^{+1} \quad \Big\} -588e \\ & 3Cr^{0} - 18e \rightarrow 3Cr^{+6} \\ & 18C^{0} - 72e \rightarrow 18C^{+4} \\ & 18N^{0} - 90e \rightarrow 18N^{+5} \\ 588 & Mn^{+7} + 5e \rightarrow Mn^{+2} \end{array}$$

Результат такой же, как и в «правильном» электронном балансе. Важно то, что, присвоив элементам произвольные степени окисления, мы должны перечислить *все* элементы, меняющие степень окисления, и учесть число атомов каждого элемента в молекуле.

Полное уравнение окисления комплекса имеет следующий вид:



$$10[Cr(CO(NH_2)_2)_6]_4[Cr(CN)_6]_3 + 1176KMnO_4 +$$
$$+ 1399H_2SO_4 = 35K_2Cr_2O_7 + 660KNO_3 +$$
$$+ 420CO_2 + 223K_2SO_4 + 1176MnSO_4 + 1879H_2O.$$

Сумма коэффициентов в правой части этого уравнения превышает 4000, поэтому его назвали «химическим монстром».

СТАНДАРТНЫЙ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ — количественная характеристика силы окислителей и восстановителей. Любую полуреакцию окисления и восстановления можно записать в стандартном виде:



$$\mathrm{Ox} + ne \rightarrow \mathrm{R},$$

где Ox — окисленная форма, R — восстановленная форма.

Каждая полуреакция характеризуется стандартным окислительно-восстановительным потенциалом E^0 (размерность — вольт, В). Он равен электродвижущей силе химического источника тока, в котором электрод с данной полуреакцией соединен со *стандартным водородным электродом* и концентрации всех ионов, участвующих в полуреакциях, равны 1 моль/л.

Стандартный водородный электрод, в котором протекает реакция



$$2H^+ + 2e \rightarrow H_2,$$

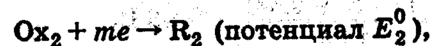
принят за точку отсчета потенциалов: $E^0 = 0$.

Чем больше E^0, тем сильнее Ox как окислитель, и тем слабее R как восстановитель, и наоборот. Стандартный потенциал каждой полуреакции зависит от температуры. В справочниках обычно приводят значения потенциалов при $T = 298$ К = 25 °С (см. Приложение).

Зная стандартные потенциалы, можно определять направление протекания окислительно-восстановительных реакций. Если имеются две полуреакции

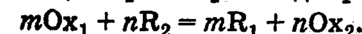


$$\mathrm{Ox}_1 + ne \rightarrow \mathrm{R}_1 \text{ (потенциал } E_1^0),$$



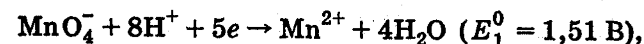
$$\mathrm{Ox}_2 + me \rightarrow \mathrm{R}_2 \text{ (потенциал } E_2^0),$$

причем $E_1^0 > E_2^0$, то Ox_1 будет окислителем, а R_2 — восстановителем, и в растворе пойдет реакция:

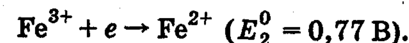


$$m\mathrm{Ox}_1 + n\mathrm{R}_2 = m\mathrm{R}_1 + n\mathrm{Ox}_2.$$

Пример.

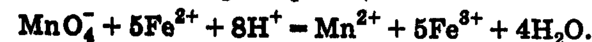


$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O \quad (E_1^0 = 1{,}51 \text{ В}),$$



$$Fe^{3+} + e \rightarrow Fe^{2+} \quad (E_2^0 = 0{,}77 \text{ В}).$$

MnO_4^- — окислитель (так как 1,51 > 0,77), Fe^{2+} — восстановитель. Суммарная реакция:

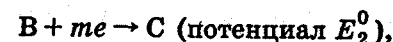


$$MnO_4^- + 5Fe^{2+} + 8H^+ = Mn^{2+} + 5Fe^{3+} + 4H_2O.$$

Если известны стандартные потенциалы двух последовательных реакций восстановления:

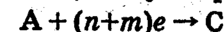


$$A + ne \rightarrow B \text{ (потенциал } E_1^0),$$



$$B + me \rightarrow C \text{ (потенциал } E_2^0),$$

то стандартный потенциал суммарной полуреакции

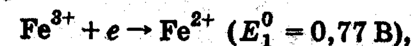


$$A + (n+m)e \rightarrow C$$

равен

$$E^0 = \frac{nE_1^0 + mE_2^0}{n+m}.$$

Пример.



$$Fe^{3+} + e \rightarrow Fe^{2+} \quad (E_1^0 = 0{,}77 \text{ В}),$$



$$Fe^{2+} + 2e \rightarrow Fe \quad (E_2^0 = -0{,}44 \text{ В}).$$

Суммарная полуреакция:



$$Fe^{3+} + 3e \rightarrow Fe \quad (E^0),$$

$$E^0 = \frac{0{,}77 + 2\cdot(-0{,}44)}{1+2} = 0{,}03 \text{ В}.$$

РЯД НАПРЯЖЕНИЙ МЕТАЛЛОВ — последовательность металлов, выстроенная в порядке уменьшения их восстановительной способности в водном растворе.

Для полуреакций восстановления ионов металлов



$$Me^{n+} + ne \rightarrow Me^0$$

E^0 называют *стандартным электродным потенциалом*. В порядке увеличения этого потенциала металлы располагают в специальный ряд — ряд напряжений металлов.

Сила восстановителей ←

Li, K, Ba, Sr, Ca, Na, Mg, Al, Mn, Zn, Cr, Fe, Co, Ni, Sn, Pb, H, Cu, Hg, Ag, Pt, Au.

Li^+, K^+, Ba^{2+}, Sr^{2+}, Ca^{2+}, Na^+, Mg^{2+}, Al^{3+}, Mn^{2+}, Zn^{2+}, Cr^{3+}, Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Sn^{2+}, Pb^{2+}, H^+, Cu^{2+}, Hg^{2+}, Ag^+, Pt^{2+}, Au^{3+}.

→ **Сила окислителей**

Ряд напряжений характеризует химические свойства металлов:

1. Чем левее расположен металл в ряду напряжений, тем сильнее его восстановительная способность и тем слабее окислительная способность его иона в растворе.

2. Каждый металл способен вытеснять из растворов солей те металлы, которые стоят в ряду напряжений правее него.

3. Металлы, находящиеся в ряду напряжений левее водорода, способны вытеснять его из растворов кислот.

4. Металлы, стоящие в ряду напряжений левее марганца, вытесняют водород из воды.

ЭЛЕКТРОЛИЗ — совокупность окислительно-восстановительных реакций, которые протекают на электродах в растворах или расплавах электролитов при пропускании через них электрического тока.

Отличие электролиза от обычных окислительно-восстановительных реакций заключается в том, что полуреакции разделены в пространстве: окисление происходит на положительно заряженном электроде (*аноде*), восстановление — на отрицательном электроде (*катоде*).

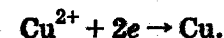
Процессы на катоде. На катоде восстанавливаются окислители — ионы металлов или вода. Первыми реагируют наиболее сильные окислители, которые характеризуются наибольшим стандартным потенциалом.

Продукты катодных реакций определяются положением металла в ряду напряжений.

а) Если металл стоит в ряду напряжений правее водорода, то на катоде восстанавливаются ионы металла, например:



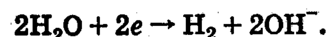
$$Hg^{2+} + 2e \rightarrow Hg,$$



$$Cu^{2+} + 2e \rightarrow Cu.$$

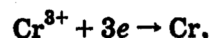
Если в растворе есть несколько катионов, то первым выделяется металл, стоящий в ряду напряжений правее всего.

б) Если металл стоит в ряду напряжений левее алюминия (включительно), то на катоде восстанавливается вода с выделением водорода:

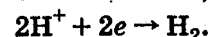


$$2H_2O + 2e \rightarrow H_2 + 2OH^-.$$

в) Если металл стоит в ряду напряжений правее алюминия, но левее водорода, то на катоде могут одновременно выделяться и металл и водород:



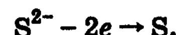
$$Cr^{3+} + 3e \rightarrow Cr,$$



$$2H^+ + 2e \rightarrow H_2.$$

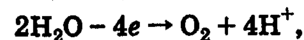
Процессы на аноде. На *инертном*, или нерастворимом, аноде (графит, платина) окисляются восстановители — ионы кислотных остатков, гидроксид-ионы или вода. Первыми реагируют наиболее сильные восстановители, которые характеризуются наименьшим стандартным потенциалом.

а) Если ионы кислотного остатка не содержат атомов кислорода, то окисляются именно они, например:



$$S^{2-} - 2e \rightarrow S.$$

б) Если ионы кислотного остатка содержат атомы кислорода (SO_4^{2-}, NO_3^-), то с выделением кислорода окисляются вода или (в щелочной среде) ионы OH^-:

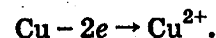


$$2H_2O - 4e \rightarrow O_2 + 4H^+,$$



$$4OH^- - 4e \rightarrow O_2 + 2H_2O.$$

На *растворимом* аноде (медь, никель) происходит окисление материала анода, и металл переходит в раствор в виде ионов, например:



$$Cu - 2e \rightarrow Cu^{2+}.$$

Количества веществ, выделившихся на электродах, определяют по уравнениям электродных реакций. При этом электроны рассматривают как обычных участников реакции, а их количество (в молях) находят с помощью уравнения:

$$\nu(e) = Q/F = I \cdot t/F,$$

где Q — количество электричества (Кл), I — сила тока (А), t — продолжительность электролиза (с), F = 96 500 Кл/моль — *постоянная Фарадея*, равная заряду одного моля электронов. Из этой формулы следуют *законы Фарадея* для электролиза:

Первый закон Фарадея: масса вещества, образующегося на электроде, прямо пропорциональна количеству пропущенного электричества.

Второй закон Фарадея: для разряда одного моля ионов на электроде необходимо пропустить через электролит количество электричества, равное заряду иона, умноженному на постоянную Фарадея F.

Объединенная формула первого и второго законов Фарадея:

$$m = \frac{M}{nF} \cdot I \cdot t,$$

где m — масса вещества, выделившегося на электродах, M — его молярная масса, n — число электронов, участвующее в электродной реакции.

Часть II
НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Глава 7. ОСНОВНЫЕ КЛАССЫ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

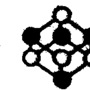
§ 7.1. Оксиды

Оксиды — сложные вещества, состоящие из двух элементов, один из которых кислород. Кислородные соединения химических элементов можно классифицировать по типу химических связей, по способности образовывать соли и по кислотно-основным свойствам.

В зависимости от природы элементов, входящих в состав оксида, связь может изменяться от ионной (оксиды щелочных и щелочно-земельных металлов) до ковалентной (оксиды неметаллов и переходных металлов в высших степенях окисления).

Структура оксидов с *ионным* типом связи зависит от соотношения ионных радиусов кислорода и металла, поскольку ионная связь является ненаправленной и ненасыщаемой. Как правило, эти соединения имеют кристаллическое строение и довольно высокие температуры плавления.

Ковалентные оксиды чаще всего имеют молекулярное строение и представляют собой газы (NO_2), жидкости (SO_3) или легко летучие твердые вещества (N_2O_5).



Учитывая способность оксидов образовывать соли, их делят на *солеобразующие* и *несолеобразующие* (например, NO). В некоторых источниках в качестве несолеобразующего оксида упоминается CO, однако известно, что при пропускании тока CO над расплавленной щелочью NaOH получается формиат натрия (HCOONa).

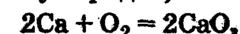
Солеобразующие оксиды делят на основные, амфотерные и кислотные.

Основные оксиды — оксиды типичных металлов, при взаимодействии с водой образуют основания.

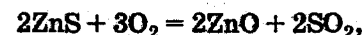
Кислотные оксиды — оксиды неметаллов или переходных металлов в высших степенях окисления, при взаимодействии с водой образуют кислоты.

Амфотерные оксиды — оксиды, которые обладают как кислотными, так и основными свойствами.

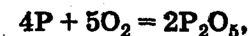
Получение. 1. Окисление простых и сложных веществ (чаще всего сульфидов) кислородом:



$$2Ca + O_2 = 2CaO,$$



$$2ZnS + 3O_2 = 2ZnO + 2SO_2,$$



$$4P + 5O_2 = 2P_2O_5,$$



$$2CO + O_2 = 2CO_2.$$

Этот метод практически неприменим для щелочных металлов, которые при окислении обычно образуют пероксиды и надпероксиды.

2. Разложение оснований, кислородсодержащих кислот и солей при нагревании:



$$Cu(OH)_2 = CuO + H_2O,$$



$$H_2SiO_3 = SiO_2 + H_2O,$$



$$2Cu(NO_3)_2 = 2CuO + 4NO_2 + O_2.$$

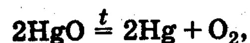
3. Обезвоживание высших кислородсодержащих кислот оксидом фосфора:



$$2HNO_3 + P_2O_5 = N_2O_5 + 2HPO_3.$$

Химические свойства основных оксидов

Большинство основных оксидов представляет собой *твердые кристаллические вещества* с ионным типом связи, поэтому они обладают высокими температурами плавления и кипения и не разлагаются при нагревании. Исключение составляют оксиды ртути и благородных металлов:

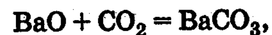


$$2HgO \overset{t}{=} 2Hg + O_2,$$

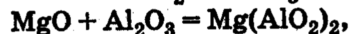


$$2Ag_2O \overset{t}{=} 4Ag + O_2.$$

Основные оксиды при нагревании могут вступать в реакции с кислотными и амфотерными оксидами, с кислотами:



$$BaO + CO_2 = BaCO_3,$$



$$MgO + Al_2O_3 = Mg(AlO_2)_2,$$



$$ZnO + H_2SO_4 = ZnSO_4 + H_2O.$$

Оксиды щелочных и щелочно-земельных металлов непосредственно реагируют с водой с образованием соответствующих оснований:



$$Li_2O + H_2O = 2LiOH,$$



$$BaO + H_2O = Ba(OH)_2.$$

При нагревании основные оксиды могут вступать в окислительно-восстановительные реакции:



$$Fe_2O_3 + 2Al \overset{t}{=} Al_2O_3 + 2Fe,$$



$$CuO + H_2 \overset{t}{=} Cu + H_2O.$$

Химические свойства кислотных оксидов

Кроме методов получения оксидов, предложенных выше, для кислотных оксидов существует синтетический прием, основанный на получении кислоты, соответствующей этому оксиду, и дальнейшем ее обезвоживании. Для обезвоживания наиболее часто используется концентрированная серная кислота и высший оксид фосфора:



$$K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 = 2CrO_3\downarrow + K_2SO_4 + H_2O,$$

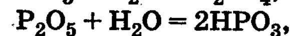


$$Na_2SiO_3 + 2HCl = 2NaCl + SiO_2\downarrow + H_2O.$$

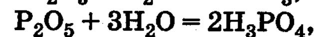
Большинство кислотных оксидов непосредственно взаимодействует с водой с образованием кислот:



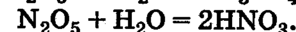
$$SO_3 + H_2O = H_2SO_4,$$



$$P_2O_5 + H_2O = 2HPO_3,$$



$$P_2O_5 + 3H_2O = 2H_3PO_4,$$

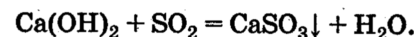


$$N_2O_5 + H_2O = 2HNO_3.$$

Основными реакциями, в которых участвуют кислотные оксиды, являются их реакции со щелочами и взаимодействие с основными и амфотерными оксидами, происходящее при нагревании:



$$P_2O_5 + Al_2O_3 = 2AlPO_4,$$

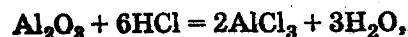


$$Ca(OH)_2 + SO_2 = CaSO_3\downarrow + H_2O.$$

Амфотерные оксиды одновременно способны к реакциям, в которые вступают как основные, так и кислотные оксиды. Как правило, амфотерные оксиды не растворяются в воде.

К числу амфотерных оксидов относятся *оксид алюминия* (Al_2O_3), *оксид хрома* (III) (Cr_2O_3), *оксид бе-*

риллия (BeO), *оксид цинка* (ZnO), *оксид железа* (III) (Fe_2O_3) и ряд других.



$$Al_2O_3 + 6HCl = 2AlCl_3 + 3H_2O,$$



$$Al_2O_3 + 2NaOH + 3H_2O = 2Na[Al(OH)_4].$$

Свойствами амфотерного оксида обладает вода, которая при диссоциации дает ионы водорода (т. е. проявляет кислотные свойства), и гидроксид-ионы (основные свойства).

Почти все оксиды независимо от их класса участвуют в реакциях восстановления до простых веществ или до оксида, в котором элемент проявляет меньшую степень окисления (типичные восстановители: водород, оксид углерода (II), аммиак, алюминий, железо):



$$3CuO + 2NH_3 = 3Cu + N_2 + 3H_2O,$$



$$P_2O_5 + 5C = 2P + 5CO,$$



$$Fe_2O_3 + Fe = 3FeO,$$



$$Bi_2O_3 + 3H_2 = 2Bi + 3H_2O.$$

§ 7.2. Основания

Основания — согласно теории Аррениуса, это сложные вещества, при диссоциации которых образуются ионы металла или аммония и гидроксид-ионы OH^-.



$$Ba(OH)_2 \rightleftarrows Ba^{2+} + 2OH^-,$$



$$NH_3 + H_2O \rightleftarrows NH_4OH \rightleftarrows NH_4^+ + OH^-.$$

По современной номенклатуре основания принято называть *гидроксидами элементов с указанием степени окисления*: NaOH — гидроксид натрия, $Cr(OH)_3$ — гидроксид хрома (III).

Основания бывают растворимыми (в случае щелочных и щелочно-земельных металлов их называют *щелочами*) и нерастворимыми в воде. Основное различие между ними заключается в том, что из-за полного растворения гидроксидов щелочных и щелочноземельных металлов концентрация ионов OH^- в растворах щелочей достаточно высока, а для нерастворимых оснований из-за невысокой растворимости вещества эта концентрация очень мала.

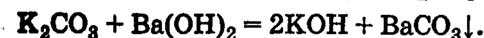
Как и в случае оксидов, существует класс *амфотерных гидроксидов*, которые в присутствии сильных оснований проявляют свойства слабых кислот.

Получение оснований

Общим методом получения оснований является реакция обмена, с помощью которой могут быть получены как нерастворимые, так и растворимые основания:



$$CuSO_4 + 2KOH = Cu(OH)_2\downarrow + K_2SO_4,$$



$$K_2CO_3 + Ba(OH)_2 = 2KOH + BaCO_3\downarrow.$$

При получении этим методом растворимых оснований в осадок выпадает нерастворимая соль.

Описанный выше синтетический прием неприемлем для получения оснований, обладающих амфотерными свойствами, так как может произойти растворение амфотерного основания в избытке щелочи и образование комплексного гидроксида:



$$AlCl_3 + 4KOH = K[Al(OH)_4] + 3KCl.$$

Для получения амфотерных гидроксидов в реакциях обмена используют гидроксид аммония, в котором они не растворяются:



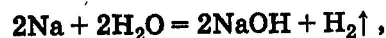
$$AlCl_3 + 3NH_4OH = Al(OH)_3\downarrow + 3NH_4Cl.$$

Гидроксиды серебра, ртути и одновалентной меди настолько легко распадаются, что при попытке получить их обменной реакцией вместо гидроксидов выпадают оксиды соответствующих элементов:

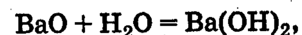


$$2AgNO_3 + 2KOH = Ag_2O\downarrow + H_2O + 2KNO_3.$$

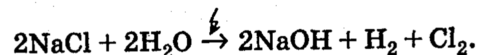
Для получения щелочей в технике существуют специальные приемы, основанные на взаимодействии щелочных и щелочно-земельных металлов или их оксидов с водой и на электролизе водных растворов хлоридов щелочных металлов (в последней реакции в качестве побочного продукта получается хлор, широко используемый в химическом синтезе):



$$2Na + 2H_2O = 2NaOH + H_2\uparrow,$$



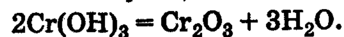
$$BaO + H_2O = Ba(OH)_2,$$



$$2NaCl + 2H_2O \xrightarrow{\text{↯}} 2NaOH + H_2 + Cl_2.$$

Химические свойства гидроксидов

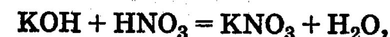
1. Почти все гидроксиды, кроме гидроксидов щелочных металлов, разлагаются при нагревании с образованием соответствующих оксидов и воды:



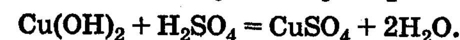
$$2Cr(OH)_3 = Cr_2O_3 + 3H_2O.$$

Из гидроксидов щелочных металлов аналогично разлагается только LiOH.

2. Наиболее характерной реакцией оснований является их взаимодействие с кислотами — реакция нейтрализации. В нее вступают как щелочи, так и нерастворимые основания:



$$KOH + HNO_3 = KNO_3 + H_2O,$$



$$Cu(OH)_2 + H_2SO_4 = CuSO_4 + 2H_2O.$$

3. Важным химическим свойством является способность оснований реагировать с кислыми солями с образованием соответствующих средних солей:



$$2NaHCO_3 + 2KOH = Na_2CO_3 + K_2CO_3 + 2H_2O,$$



$$Ca(HCO_3)_2 + Ba(OH)_2 = BaCO_3\downarrow + CaCO_3\downarrow + 2H_2O.$$

4. Некоторые неметаллы (галогены, сера, белый фосфор, кремний) способны реагировать с растворами щелочей. При этом в случае галогенов, серы и белого фосфора происходят реакции *диспропорционирования*, в которых неметалл одновременно понижает и повышает свою степень окисления. Степень диспропорционирования неметалла зависит от температуры реакции:



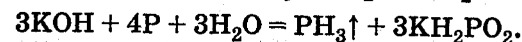
$$2NaOH + Cl_2 = NaCl + NaOCl + H_2O \text{ (на холоде)},$$



$$6KOH + 3Cl_2 = 5KCl + KClO_3 + 3H_2O \text{ (при нагревании)},$$

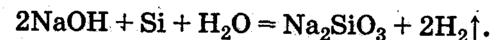


$$6KOH + 3S = K_2SO_3 + 2K_2S + 3H_2O,$$



$$3KOH + 4P + 3H_2O = PH_3\uparrow + 3KH_2PO_2.$$

В случае кремния происходит окисление Si и выделение водорода:

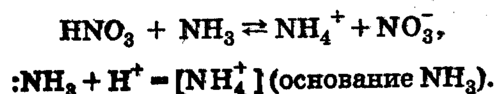


$$2NaOH + Si + H_2O = Na_2SiO_3 + 2H_2\uparrow.$$

Описанные выше реакции применимы в основном к так называемым *аррениусовским основаниям*. Од-

нако теория кислот и оснований Аррениуса является не совсем полной, например, она не может описать основные свойства аммиака (NH_3). Этих недостатков лишена теория кислот и оснований Льюиса.

Согласно теории Льюиса, основаниями являются молекулы или ионы, имеющие неподеленную электронную пару. На основании таких представлений понятными становятся *основные свойства аммиака*, который за счет неподеленной пары электронов атома азота принимает протон при взаимодействии с кислотами, образуя ион аммония:



$$HNO_3 + NH_3 \rightleftarrows NH_4^+ + NO_3^-,$$

$$:NH_3 + H^+ = [NH_4^+] \text{ (основание } NH_3).$$

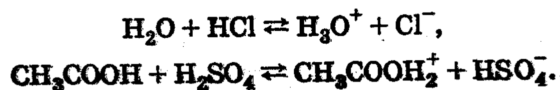
Теория Льюиса позволяет аналогичным образом описать и основные свойства фторид-иона:



$$BF_3 + :F^- = [BF_4]^- \text{ (основание } F^-).$$

Очень удобной теорией, описывающей поведение оснований в протонсодержащих растворителях, является теория Бренстеда.

Согласно теории Бренстеда, основаниями являются молекулы или ионы, способные присоединять протон. Иначе говоря, в присутствии сильных кислот основаниями Бренстеда являются не только уже упомянутый выше аммиак, но и вода, и даже уксусная кислота, если она находится в растворе более сильной кислоты (H_2SO_4 или HNO_3):

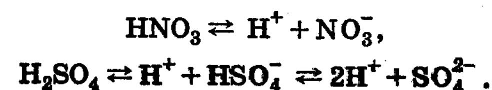


$$H_2O + HCl \rightleftarrows H_3O^+ + Cl^-,$$

$$CH_3COOH + H_2SO_4 \rightleftarrows CH_3COOH_2^+ + HSO_4^-.$$

§ 7.3. Кислоты

Согласно теории Аррениуса, **кислоты** — это сложные вещества, при диссоциации которых в водном растворе образуются ионы водорода и кислотного остатка, например:



$$HNO_3 \rightleftarrows H^+ + NO_3^-,$$

$$H_2SO_4 \rightleftarrows H^+ + HSO_4^- \rightleftarrows 2H^+ + SO_4^{2-}.$$

По числу ионов водорода, которые могут образовываться при диссоциации, кислоты делят на *одноосновные* (например, HF), *двухосновные* (H_2SO_4) и *трехосновные* (H_3PO_4).

Если анион кислоты не содержит кислород, то такие кислоты называют *бескислородными* (HCl, H_2S). Очевидно, что $HClO_4$ и HNO_3 являются *кислородсодержащими* кислотами.

Номенклатура кислот. Если кислородсодержащая кислота содержит неметалл в максимальной степени окисления, совпадающей с номером группы, то ее название производится от названия неметалла с прибавлением окончаний *-ная, -вая*. По мере понижения степени окисления неметалла суффиксы в названиях кислот изменяются в следующем порядке: *-оватая, -истая, -оватистая*:

$HClO_4$ — хлорная кислота,
HPO_3 — фосфорная кислота,
$HClO_3$ — хлорноватая кислота,
$HClO_2$ — хлористая кислота,
H_3PO_3 — фосфористая кислота,
HClO — хлорноватистая кислота,
H_3PO_2 — фосфорноватистая кислота.

Оценивая силу кислородсодержащих кислот, необходимо учитывать, что во всех этих кислотах имеется связь Н–О–Э и полярность связи Н–О будет зависеть от полярности связи О–Э.

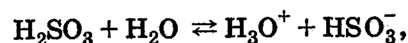
Если кислота не содержит кислород, то к названию неметалла добавляют суффикс *-о-* и окончание *-водородная*:

HF — фтороводородная кислота,

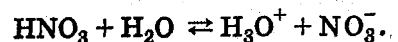
H_2S — сероводородная кислота.

Для бескислородных кислот элементов главных подгрупп сила кислот увеличивается при движении по группе вниз. Связано это с тем, что ионный разрыв связи Э–Н протекает тем легче, чем больше размер атома Э и соответственно, чем длиннее связь. Поэтому в ряду галогеноводородных кислот сила кислот возрастает от HF к HI, а в VI группе — H_2S более сильная кислота, чем H_2O.

Если кислота является более сильной, чем вода, то вода будет проявлять свойства основания и принимать H^+ от кислоты:



$$H_2SO_3 + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + HSO_3^-,$$



$$HNO_3 + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + NO_3^-.$$

Для ряда кислородсодержащих кислот одного и того же неметалла, проявляющего разную степень окисления, выполняются следующие закономерности:

— сила кислот увеличивается по мере повышения степени окисления неметалла (или по мере увеличения атомов кислорода, приходящихся на формульную единицу);

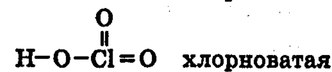
— окислительные свойства кислот изменяются в обратной последовательности.

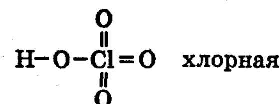
Проиллюстрируем это на примере хлорсодержащих кислот.

Рассмотрим структурные формулы этих кислот:







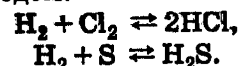


В ряду кислот $HClO–HClO_2–HClO_3–HClO_4$ увеличивается число атомов кислорода, связанных с центральным атомом хлора. При образовании каждой новой связи кислорода с хлором от атома хлора к кислороду смещается некоторая доля электронной плотности. Чтобы компенсировать потерянную электронную плотность, происходит частичное ее оттягивание от связи О–Н, которая при этом ослабляется. Таким образом, $HClO_4$ — самая сильная кислота.

Аналогичным образом можно показать, что азотная кислота HNO_3 является более сильной кислотой, чем азотистая кислота HNO_2, а серная кислота H_2SO_4 — более сильная, чем сернистая кислота H_2SO_3.

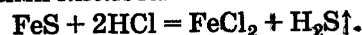
Получение кислот

1. Некоторые бескислородные кислоты могут быть получены при непосредственном соединении неметаллов с водородом:



$$H_2 + Cl_2 \rightleftarrows 2HCl,$$
$$H_2 + S \rightleftarrows H_2S.$$

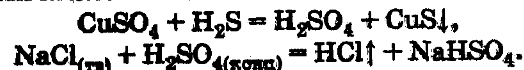
Более общими приемами получения бескислородных кислот являются обменные реакции их солей с более сильными кислотами:



$$FeS + 2HCl = FeCl_2 + H_2S\uparrow.$$

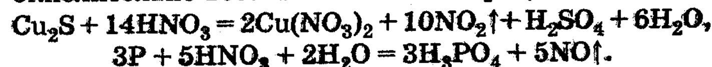
2. Кислородсодержащие кислоты могут быть получены при взаимодействии кислотных оксидов с водой (см. выше).

3. Так же, как и бескислородные, кислородсодержащие кислоты можно получить при помощи обменных реакций между соответствующими солями и другими кислотами:



$$CuSO_4 + H_2S = H_2SO_4 + CuS\downarrow,$$
$$NaCl_{(тв)} + H_2SO_{4(конц)} = HCl\uparrow + NaHSO_4.$$

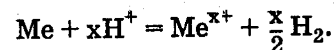
4. Иногда для получения кислот используют окислительно-восстановительные процессы:



$$Cu_2S + 14HNO_3 = 2Cu(NO_3)_2 + 10NO_2\uparrow + H_2SO_4 + 6H_2O,$$
$$3P + 5HNO_3 + 2H_2O = 3H_3PO_4 + 5NO\uparrow.$$

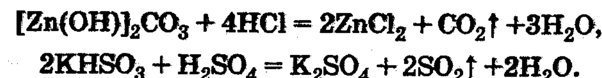
Химические свойства кислот

1. Общим свойством всех кислот является их взаимодействие с металлами, стоящими в ряду напряжений до водорода. В общем виде этот процесс можно записать следующим образом:



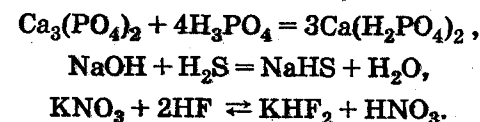
$$Me + xH^+ = Me^{x+} + \frac{x}{2}H_2.$$

2. Второй важный тип реакций — это кислотно-основные процессы, происходящие между кислотами и основными оксидами и основаниями (см. выше), а также со средними (см. выше), основными, а иногда и кислыми солями:



$$[Zn(OH)]_2CO_3 + 4HCl = 2ZnCl_2 + CO_2\uparrow + 3H_2O,$$
$$2KHSO_3 + H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2SO_2\uparrow + 2H_2O.$$

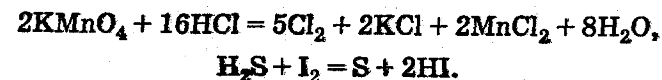
Образование кислых солей характерно для многоосновных кислот и HF. Причина этого явления заключается в уменьшении значений ступенчатых констант диссоциации многоосновных кислот, что затрудняет образование средних солей и облегчает образование кислых солей в избытке кислоты:



$$Ca_3(PO_4)_2 + 4H_3PO_4 = 3Ca(H_2PO_4)_2,$$
$$NaOH + H_2S = NaHS + H_2O,$$
$$KNO_3 + 2HF \rightleftarrows KHF_2 + HNO_3.$$

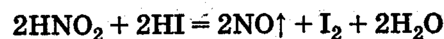
Процесс образования кислых солей плавиковой кислоты (HF) связан с большим количеством водородных связей в кислоте, что формально превращает ее из одноосновной (HF) в полимерную многоосновную $(HF)_n$.

3. Многие кислоты способны вступать в окислительно-восстановительные реакции. Очевидно, что бескислородные кислоты в водном растворе могут проявлять только свойства восстановителя, поскольку содержат неметалл в отрицательной степени окисления:



$$2KMnO_4 + 16HCl = 5Cl_2 + 2KCl + 2MnCl_2 + 8H_2O,$$
$$H_2S + I_2 = S + 2HI.$$

Кислородсодержащие кислоты, содержащие центральный атом в промежуточной степени окисления, могут проявлять свойства как восстановителя, так и окислителя в зависимости от свойств остальных участников окислительно-восстановительного процесса. Если атом элемента имеет максимальную степень окисления (S^{+6}, N^{+5}, Cr^{+6}), то кислота проявляет только окислительные свойства (H_2SO_4 является сильным окислителем только при высокой концентрации):



$$2HNO_2 + 2HI = 2NO\uparrow + I_2 + 2H_2O$$

(HNO_2 — окислитель),



$$HNO_2 + Cl_2 + H_2O = HNO_3 + 2HCl$$

(HNO_2 — восстановитель).

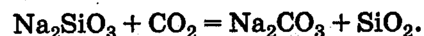


$$Cu + 2H_2SO_{4(конц)} = CuSO_4 + SO_2\uparrow + 2H_2O,$$



$$Zn + 4HNO_{3(конц)} = Zn(NO_3)_2 + 2NO_2\uparrow + 2H_2O.$$

4. Более сильные кислоты способны вытеснять слабые из их солей:



$$Na_2SiO_3 + CO_2 = Na_2CO_3 + SiO_2.$$

Все вышеописанные свойства относятся в основном к аррениусовским кислотам. Однако теория Аррениуса является не совсем полной. Например, она не может объяснить существование соединения $NH_3 \cdot AlCl_3$. Это оказалось возможным в рамках других теорий.

И. Бренстед предложил называть *кислотой* вещество, *отщепляющее* при данной реакции *протоны*. Кислота и соответствующее ей основание составляют *сопряженную пару* кислот и оснований. Согласно

этой теории, ион аммония NH_4^+ является кислотой, а NH_3 — сопряженным ей основанием. Любая реакция отщепления протона выражается уравнением:

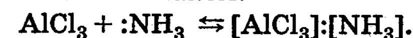


$$кислота \rightarrow сопряженное\ основание + H^+.$$

Более общей является теория, предложенная Г. Льюисом, согласно которой для кислотно-основных взаимодействий очень важным является участие электронных пар в химическом взаимодействии.

Кислотами Льюиса называют частицы, имеющие на внешнем уровне одну или несколько свободных электронных орбиталей, которые могут принять одну или несколько пар электронов.

Так, хлорид алюминия ($AlCl_3$) — кислота, способная принимать электронную пару при взаимодействии с основанием аммиаком:

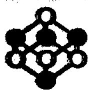


$$AlCl_3 + :NH_3 \leftrightarrows [AlCl_3]:[NH_3].$$

Согласно теории Льюиса, образующееся соединение $NH_3 \cdot AlCl_3$ является *солью*.

§ 7.4. Соли

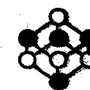
Соли — это сложные вещества, диссоциирующие в растворе на катионы металлов или ионы аммония и анионы кислот. Соли бывают *средние*, *кислые* и *основные*. Из определения очевидно, что если при образовании соли все ионы водорода заместились на ионы металла, то образовалась средняя соль. Если замещение произошло частично, то образовалась кислая соль. При образовании основных солей группы OH соответствующего основания частично замещены на кислотные остатки.



Существуют также другие типы солей. Например, если соли металлов имеют одинаковый анион и похожую кристаллическую решетку, то возможно образование ***двойных* солей**, содержащих два разных катиона и один анион. Такие соли известны для щелочных и щелочно-земельных металлов: $CaCO_3 \cdot MgCO_3$ (доломит), $KCl \cdot NaCl$ (сильвинит), $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ (алюмокалиевые квасцы); ***смешанные соли***, в которых содержится один катион и два разных аниона: $Ca_5(PO_4)_3F$ (апатит); ***комплексные соли***, в состав которых входит *комплексный ион*, состоящий из центрального атома, связанного с несколькими *лигандами*: $K_4[Fe(CN)_6]$ (желтая кровяная соль), $K_3[Fe(CN)_6]$ (красная кровяная соль), $[NaAl(OH)_4]$ (тетрагидроксоалюминат натрия); ***кристаллогидраты*** — соли, содержащие молекулы *кристаллизационной воды*: $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (медный купорос).

В наименовании солей вначале упоминается название аниона, а затем катиона, причем если соль образована бескислородной кислотой, то к названию неметалла добавляется суффикс *-ид-*: например, хлорид натрия (NaCl), сульфид железа (II) (FeS) и др.

При наименовании солей кислородсодержащих кислот к названию неметалла добавляется окончание *-ат* для высших степеней окисления, *-ит* для более низких. В случае солей, образованных кислотами с самыми низкими положительными степенями окисления неметалла, используется приставка *гипо-*. Для солей хлорной и марганцовой кислот с максимальной степенью окисления хлора и марганца, используется приставка *пер-*. Ниже приведены названия некоторых солей: нитрат железа (III) ($Fe(NO_3)_3$), сульфит



железа (II) $FeSO_3$, гипохлорит калия — $KOCl$, хлорит калия $KClO_2$, хлорат калия $KClO_3$, перхлорат калия $KClO_4$, перманганат калия $KMnO_4$, манганат калия K_2MnO_4. В названии кислой соли атом водорода обозначается приставкой *гидро-*, а группа OH в основных солях — приставкой *гидрокси-*: $Ba(HCO_3)_2$ — гидрокарбонат бария, $(CuOH)_2CO_3$ — гидроксикарбонат меди.

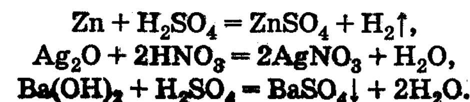
Получение солей

1. Соли бескислородных кислот могут быть получены при непосредственном взаимодействии металлов и неметаллов (Cl_2, S и т. д.) при нагревании:



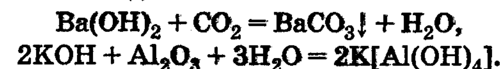
$$Cu + S = CuS.$$

2. Общим приемом получения солей является взаимодействие кислот с металлами, оксидами и основаниями:



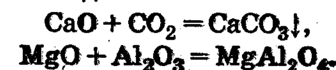
$$Zn + H_2SO_4 = ZnSO_4 + H_2\uparrow,$$
$$Ag_2O + 2HNO_3 = 2AgNO_3 + H_2O,$$
$$Ba(OH)_2 + H_2SO_4 = BaSO_4\downarrow + 2H_2O.$$

3. Взаимодействия оснований с кислотными и амфотерными оксидами:



$$Ba(OH)_2 + CO_2 = BaCO_3\downarrow + H_2O,$$
$$2KOH + Al_2O_3 + 3H_2O = 2K[Al(OH)_4].$$

4. Для получения средних солей можно использовать реакции между основными и кислотными или амфотерными оксидами:



$$CaO + CO_2 = CaCO_3\downarrow,$$
$$MgO + Al_2O_3 = MgAl_2O_4.$$

5. Для получения малорастворимых солей часто применяют обменные реакции, например:


$$HI + AgNO_3 = AgI\downarrow + HNO_3.$$

Химические свойства солей

1. Одним из наиболее важных свойств солей является их термическая устойчивость. На реакцию термического разложения оказывает влияние природа как катиона, так и аниона. Учитывая разнообразие солей, выделим наиболее общие черты.

Крайне неустойчивыми являются соли аммония, не содержащие анион кислоты-окислителя. Уже при незначительном нагреве они распадаются на исходные вещества:


$$NH_4Cl = NH_3\uparrow + HCl\uparrow.$$

Если соль аммония содержит анион кислоты-окислителя, то при термическом разложении происходит окислительно-восстановительная реакция:

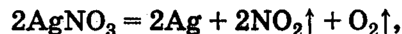

$$NH_4NO_2 = N_2 + 2H_2O.$$

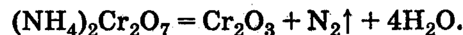
2. Термически нестабильными являются некоторые соли слабых кислот (карбонаты), а также соли кислот, содержащие элементы в высшей степени окисления (нитраты, сульфаты, дихроматы):


$$CaCO_3 = CaO + CO_2,$$

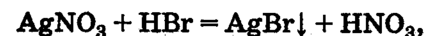

$$4FeSO_4 = 2Fe_2O_3 + 4SO_2\uparrow + O_2\uparrow,$$

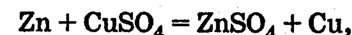

$$2Cu(NO_3)_2 = 2CuO + 4NO_2\uparrow + O_2\uparrow,$$

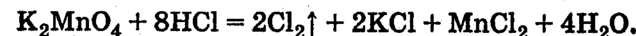

$$2AgNO_3 = 2Ag + 2NO_2\uparrow + O_2\uparrow,$$


$$(NH_4)_2Cr_2O_7 = Cr_2O_3 + N_2\uparrow + 4H_2O.$$

3. Соли могут вступать в разнообразные обменные и окислительно-восстановительные реакции, обусловленные химической природой катиона или аниона:


$$AgNO_3 + HBr = AgBr\downarrow + HNO_3,$$


$$Zn + CuSO_4 = ZnSO_4 + Cu,$$


$$K_2MnO_4 + 8HCl = 2Cl_2\uparrow + 2KCl + MnCl_2 + 4H_2O.$$

4. В водном растворе невозможно получить соли алюминия, трехвалентных хрома и железа, образованные слабыми кислотами (угольной, сероводородной, сернистой и др.), так как происходит их необратимый гидролиз:

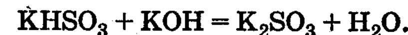

$$Al_2S_3 + 6H_2O = 2Al(OH)_3\downarrow + 3H_2S\uparrow.$$

Свойства кислых солей и способы их получения

Кислые соли диссоциируют на катион металла или аммония, ион водорода и анион:


$$NH_4HCO_3 \rightleftarrows NH_4^+ + HCO_3^{1-} \rightleftarrows NH_4^+ + H^+ + CO_3^{2-}.$$

Как и кислоты, кислые соли участвуют в реакциях нейтрализации со щелочами:


$$KHSO_3 + KOH = K_2SO_3 + H_2O.$$

1. Основной способ получения кислых солей — взаимодействие основания с избытком кислоты или кислотного оксида:


$$KOH + H_2SO_4 = KHSO_4 + H_2O,$$


$$Ba(OH)_2 + 2SO_2 = Ba(HSO_3)_2.$$

2. Взаимодействие средней соли с кислотой, содержащей тот же анион:



$$Na_2SO_4 + H_2SO_4 = 2NaHSO_4.$$

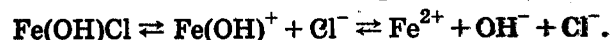
3. При термическом разложении кислых солей получается соответствующая средняя соль:



$$Ca(HCO_3)_2 = CaCO_3\downarrow + CO_2\uparrow + H_2O.$$

Свойства и способы получения основных солей

Основные соли диссоциируют на ион металла, анион кислотного остатка и гидроксид-ион OH^-:



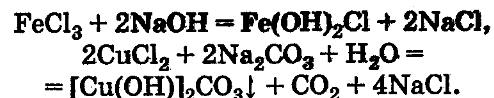
$$Fe(OH)Cl \rightleftarrows Fe(OH)^+ + Cl^- \rightleftarrows Fe^{2+} + OH^- + Cl^-.$$

Как и основания, основные соли участвуют в реакциях нейтрализации с кислотами:



$$Fe(OH)_2Cl + 2HCl \rightleftarrows FeCl_3 + 2H_2O.$$

1. Главный способ получения основных солей состоит во взаимодействии средних солей со щелочами или солями слабых кислот:



$$FeCl_3 + 2NaOH = Fe(OH)_2Cl + 2NaCl,$$
$$2CuCl_2 + 2Na_2CO_3 + H_2O =$$
$$= [Cu(OH)]_2CO_3\downarrow + CO_2 + 4NaCl.$$

2. При термическом разложении основных солей образуются оксиды металла и неметалла:



$$[Cu(OH)]_2CO_3 = 2CuO + CO_2\uparrow + H_2O.$$

§ 7.5. Комплексные соединения

Комплексные (или координационные) **соединения** — это сложные вещества, состоящие из центрального атома (*комплексообразователя*) и связанных с ним молекул или ионов (*лигандов*). Центральный атом и лиганды образуют внутреннюю сферу комплекса, которую при записи заключают в квадратные скобки.

Число лигандов, окружающих центральный атом, называется *координационным числом* комплекса. Ионы, окружающие комплекс, образуют внешнюю сферу комплекса. Связи во внутренней сфере комплекса образованы по донорно-акцепторному механизму (центральный атом — акцептор, лиганды — доноры электронов), связь между внутренней и внешней сферами комплекса — ионная.

По систематической номенклатуре названия комплексных ионов строятся на основании четырех правил:

1. Указывается число лигандов одного типа, расположенных вокруг центрального атома, используя греческие префиксы: *моно-*, *ди-*, *три-*, *тетра-*, *пента-* и т. д.

2. Лиганды указываются в алфавитном порядке, если они разного типа. Если лиганд — анион, добавляют окончание *-о* (F^- — *фторо-*, Cl^- — *хлоро-*, OH^- — *гидроксо-*). У нейтральных частиц наименование сохраняется без изменений, кроме воды — *аква-*, аммиака — *аммин-*, CO — *карбонил*, NO — *нитрозил*. Необходимо отметить следующие специфические правила.

Поскольку SCN^- может быть «обращен» к центральному атому как атомом S, так и атомом N, то следует использовать выражения «тиоцианато — S» и

«тиоцианато — N». Ион NO_2^- может быть координирован через азот, тогда его называют *«нитро»*, либо через кислород, тогда его называют *«нитрито»*.

3. Для положительно заряженного и нейтрального комплекса центральный ион металла называется без изменений, для отрицательно заряженного — с добавлением суффикса *-ат-*.

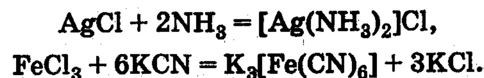
4. Указывается степень окисления центрального атома.

Проиллюстрируем приведенные правила: $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ — ион гексаамминкобальта (III), $[CoF_6]^{3-}$ — ион гексафторокобальтит (III), $K_3[Al(C_2O_4)_3]$ — калийтриоксалатоалюминат (III), $[Co(NH_3)_4(NO_2)Cl]NO_3$ — хлоронитротетраамминкобальт (III) нитрат, $[(CH_3)_4N]_2[Co(NCS)_4]$ — тетраметиламмонийтетратиоцианато-N-кобальтат (II).

Если лиганды сами по себе имеют сложные названия, содержащие цифровые приставки, названия заключают в круглые скобки и их число указывают приставками: *бис-*, трис-, тетракис-, пентакис-, гексакис-. Например, $[Co(H_2NCH_2CH_2NHCH_2CH_2NH_2)_2](NO_3)_3$ называется *бис* (диэтилентриамин) кобальт (III) нитрат.

Получение и свойства комплексных соединений

Для получения комплексных соединений используют прямое взаимодействие соли с лигандом:



$$AgCl + 2NH_3 = [Ag(NH_3)_2]Cl,$$

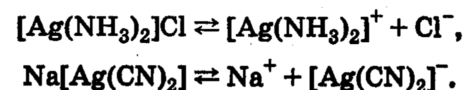
$$FeCl_3 + 6KCN = K_3[Fe(CN)_6] + 3KCl.$$

Для разрушения комплексных соединений используют вещества, приводящие к образованию малорастворимых соединений с центральным атомом:



$$[Ag(NH_3)_2]Cl + HI = AgI\downarrow + NH_4Cl + NH_3.$$

При диссоциации комплекса комплексный ион сохраняется:

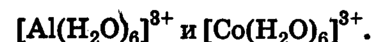


$$[Ag(NH_3)_2]Cl \rightleftarrows [Ag(NH_3)_2]^+ + Cl^-,$$

$$Na[Ag(CN)_2] \rightleftarrows Na^+ + [Ag(CN)_2]^-.$$

Кристаллогидраты

При растворении солей некоторых металлов в воде происходит образование комплексов иона металла с молекулами воды, называемых *аквакомплексами*. Координационное число центральных ионов в аквакомплексах обычно соответствует значению координационного числа катиона в его комплексах. Так, для ионов Al^{3+} и Co^{2+} координационные числа равны шести и комплексные ионы имеют следующий вид:



$$[Al(H_2O)_6]^{3+} \text{ и } [Co(H_2O)_6]^{3+}.$$

Часто аквакомплексы оказываются настолько прочными, что сохраняются в составе солей, выделяющихся из растворов, например: $AlCl_3 \cdot 6H_2O$. Вещества, включающие в себя воду, связанную координационными связями, называют *кристаллогидратами*. Свойства кристаллогидратов отличаются от свойств родственных безводных солей, входящих в их состав. Так, кристаллогидрат состава

$CuSO_4 \cdot 5H_2O$ имеет голубую окраску, а безводный сульфат меди — белый.

Поскольку кристаллогидраты являются частным случаем комплексных соединений, то к ним в основном применимы соответствующие правила номенклатуры. Степень гидратации кристаллогидратов указывают численной приставкой к слову «*гидрат*», например: $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ — пентагидрат сульфата меди (II), $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ — декагидрат сульфата натрия, $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ — дигидрат хлорида кальция.

Глава 8. ОБЗОР ХИМИИ ЭЛЕМЕНТОВ-НЕМЕТАЛЛОВ

Типичные элементы-неметаллы располагаются в правом верхнем углу Периодической системы. Такое положение обусловливает наличие почти или полностью заполненной внешней электронной оболочки у атомов этих элементов. Очевидно, что наиболее ярко проявляются неметаллические свойства у инертных газов и галогенов. Наличие большого числа электронов на внешнем электронном уровне объясняет отсутствие склонности этих атомов к ионизации (потери электрона) и значительную тенденцию к присоединению электрона, т. е. к проявлению свойств окислителя в химических реакциях. Поэтому типичные неметаллы обладают значительной электроотрицательностью.

Помимо электронного строения, важной чертой неметаллов является небольшой размер изолированного атома, поскольку неметаллическими свойствами, как уже указывалось выше, обладают элементы конца каждого периода, радиус которых невелик. Таким образом, *для неметаллов характерно наличие почти заполненных электронных оболочек, малого радиуса изолированного атома и тенденции к завер-*

шению электронных слоев. Очевидно, что из-за отсутствия свободных электронов неметаллы не могут проявлять свойств, которыми обладают типичные металлы: тепло- и электропроводность, ковкость.

Простые вещества неметаллов. Гомоатомные соединения неметаллов (состоящие из атомов одного типа) построены за счет ковалентных неполярных связей. При этом возможно образование разных типов соединений, состоящих как из отдельных молекул (O_2, N_2), так и из цепей (C_n, S_n). Как правило, соединения с молекулярной структурой имеют невысокие температуры плавления.

Соединения неметаллов с металлами. Типичными соединениями такого типа являются галогениды, оксиды, нитриды, сульфиды, фосфиды металлов. Для них характерно значительное различие электроотрицательностей металла и неметалла и, следовательно, наличие ионного (электростатического) взаимодействия. Соединения неметаллов с металлами имеют кристаллическое строение и довольно высокие температуры плавления.

Гетероатомные соединения неметаллов. К этому типу соединений относятся галогениды, оксиды, сульфиды, нитриды, карбиды, силициды. Например, оксиды галогенов, фторид кислорода, галогениды фосфора. Чаще всего эти соединения имеют молекулярную структуру. Тип химической связи и свойства этих веществ зависят от разности электроотрицательностей элементов, входящих в состав соединения.

Одна из основных функций элементов-неметаллов — это *анионная функция* в кислотах и солях. Единственным типичным катионом, состоящим только из атомов неметаллов, является ион аммония NH_4^+.

Химическая природа аниона оказывает большое влияние на силу кислоты. Сравним, например, азотную (HNO_3) и метафосфорную (HPO_3) кислоты. Поскольку электроотрицательность атома азота выше, чем фосфора (значение величин электроотрицательности в подгруппе уменьшается), то можно ожидать, что в азотной кислоте атом кислорода, связанный с водородом, будет сильнее оттягивать на себя электронную плотность, что приведет к более сильной диссоциации азотной кислоты по сравнению с фосфорной. Аналогичные выводы могут быть сделаны при сравнении хлорноватой ($HClO_3$) и бромноватой ($HBrO_3$) кислот. Легко догадаться, что хлорноватая — более сильная кислота.

Иногда сложно провести границу между металлами и неметаллами (особенно в случае тяжелых элементов). Например, неметалл теллур, находящийся в подгруппе серы, обладает металлическим блеском и амфотерным гидратом оксида, а металл марганец в некоторых сложных соединениях может проявлять степень окисления −1. Однако для более логичного описания основных закономерностей изменения свойств элементов разделение на металлы и неметаллы является традиционным и полезным.

Глава 9. ВОДОРОД

§ 9.1. Водород

Общая характеристика водорода

Водород — первый элемент в Периодической системе Д. И. Менделеева (в чистом виде выделен Г. Кавендишем в 1766 г.). В периоде, где он находится, всего лишь два элемента: водород и гелий, поэтому водород вбирает в себя свойства всех элементов периода от щелочных металлов до галогенов, исключая инертный газ. Электронная конфигурация водорода — $1s^1$.

Наиболее характерные степени окисления −1, +1.

Таблица 9.1

Свойства элемента водорода

Электронная конфигурация	Радиус атома, нм	ПИ, эВ	ЭО	Степень окисления
$1s^1$	0,03	13,6	2,1	−1,+1

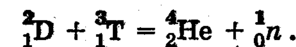
Изотопы водорода. У водорода имеются три изотопа. Самый легкий изотоп *«протий»* имеет массу 1, т. е. 1/12 часть массы изотопа углерода $^{12}_{6}C$. Содержание протия в природной плеяде изотопов — 99,98%.



Изотоп $^{2}_{1}H$ называют *дейтерий*, часто его обозначают D. Доля дейтерия в природной плеяде изотопов — 0,02%. Дейтерий образуется в атмосфере за счет нейтронов, возникающих при действии на атмосферу космических лучей.

Изотоп $^{3}_{1}H$ — *тритий* ($^{3}_{1}T$), содержание его в атмосфере — $1 \cdot 10^{-7}$%. Тритий образуется в атмосфере при воздействии дейтерия на протий.

Тритий имеет важное значение при проведении реакции термоядерного синтеза, главная стадия которого имеет следующий вид:



$$^{2}_{1}D + ^{3}_{1}T = ^{4}_{2}He + ^{1}_{0}n.$$

Этот процесс сопровождается выделением большого количества энергии, так как очень велик дефект массы при синтезе тяжелого ядра гелия из более легких ядер.

Особенности химии водорода обусловлены наличием на внешней электронной орбитали, как и у щелочных металлов, единственного электрона, поэтому водород способен превращаться в положительно заряженный ион, отдавая электрон. Образующийся в результате такого процесса протон имеет очень малый радиус $1,5 \cdot 10^{-13}$ см и высокую удельную плотность положительного заряда. Эти факторы приводят к тому, что в конденсированных средах маловероятно нахождение изолированного протона. Он всегда взаимодействует со средой, а все соединения водорода являются веществами с полярной ковалентной связью.

Очень необычной является способность протона образовывать водородные связи с самыми электроотрицательными элементами (F, O, N). Хотя энергия водородной связи составляет около 10 ккал/моль, она оказывает большое влияние на структуру и свойства водородсодержащих соединений. Поэтому соединения со фтором, кислородом и аммиаком должны описываться следующими формулами: $(HF)_n$, $(H_2O)_n$, $(NH_3)_n$. Образование водородных связей в плавиковой кислоте (HF) приводит к уменьшению ее силы и к возможности существования кислых солей (KHF_2 — бифторида калия). Наличие водородных связей в воде приводит к изменению ее агрегатного состояния по сравнению с ее ближайшим аналогом H_2S; водородные связи в жидком аммиаке приводят к существенному повышению его температуры кипения по сравнению с PH_3.

Из-за своего необычного электронного строения атом водорода способен не только отдавать, но и присоединять электрон, как и атомы галогенов, приобретая при этом электронную конфигурацию инертного газа гелия и образуя ион H^-.

В виде ионов H^- водород находится, например, в *гидридах* (соединениях с металлами).

Простое вещество водород состоит из двухатомных молекул с энергией связи H–H 104 ккал/моль. При растворении водорода в некоторых металлах (например, в никеле, платине и палладии) происходит его диссоциация, так как при взаимодействии водорода с этими металлами выделяется энергия, достаточная для разрыва связи H–H в молекуле H_2.

При обычных условиях молекулярный водород — бесцветный газ, не обладающий ни вкусом, ни запахом, $t_{пл} = -259,1$ °C, $t_{кип} = -252,6$ °C. Он мало растворим в воде: при н.у. в 100 объемах воды растворяется 2,15 объемов водорода.

Распространенность в природе. Водород является самым распространенным элементом, он составляет до 90% Солнца и многих звезд; гигантские планеты Солнечной системы Юпитер и Сатурн в основном состоят из водорода. Среди элементов, существующих на Земле, водород — девятый по распространенности. Он составляет 0,8% массы Земли и входит в состав воды, угля, нефти, а также во все животные и растительные организмы, в состав газов, выделяемых вулканами.

Получение водорода

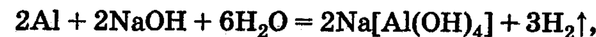
В лаборатории для получения водорода используют следующие методы:

1. Взаимодействие металлов, стоящих в ряду напряжений до водорода, с серной или соляной кислотами:

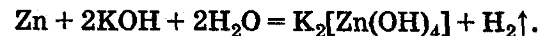


$$Zn + H_2SO_4 = ZnSO_4 + H_2\uparrow.$$

2. Взаимодействие алюминия или цинка с водными растворами щелочей:

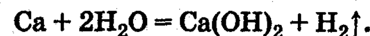


$$2Al + 2NaOH + 6H_2O = 2Na[Al(OH)_4] + 3H_2\uparrow,$$



$$Zn + 2KOH + 2H_2O = K_2[Zn(OH)_4] + H_2\uparrow.$$

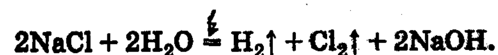
3. Взаимодействие щелочных и щелочно-земельных металлов с водой:



$$Ca + 2H_2O = Ca(OH)_2 + H_2\uparrow.$$

Основные промышленные способы получения водорода:

1. Электролиз водных растворов щелочей и солей:



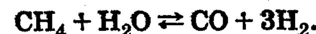
$$2NaCl + 2H_2O \xrightarrow{t} H_2\uparrow + Cl_2\uparrow + 2NaOH.$$

2. Пропускание паров воды над раскаленным углем при 1000 °С:



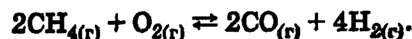
$$C + H_2O = CO + H_2.$$

3. Конверсия метана при 900 °С:



$$CH_4 + H_2O \rightleftarrows CO + 3H_2.$$

4. Водород получают также из природного газа путем каталитического окисления метана кислородом:



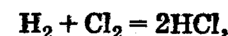
$$2CH_{4(г)} + O_{2(г)} \rightleftarrows 2CO_{(г)} + 4H_{2(г)}.$$

5. Водород получают в качестве побочного продукта при переработке нефти в процессах крекинга и риформинга углеводородов.

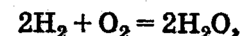
Химические свойства водорода

Из-за своего необычного электронного строения водород может проявлять как *окислительные*, так и *восстановительные* свойства.

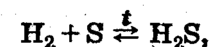
Водород — восстановитель. Наиболее активно водород взаимодействует с фтором, эта реакция происходит при −250 °С с сильным взрывом. Для начала взаимодействия с хлором необходимо освещение реакционной смеси, при нагревании водород *обратимо* реагирует с бромом, иодом, серой. Для реакции с азотом необходимо наличие катализатора и повышенное давление. Все описанные реакции можно представить следующими уравнениями:



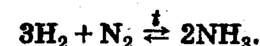
$$H_2 + Cl_2 = 2HCl,$$



$$2H_2 + O_2 = 2H_2O,$$

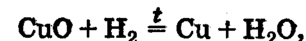


$$H_2 + S \overset{t}{\rightleftarrows} H_2S,$$



$$3H_2 + N_2 \overset{t}{\rightleftarrows} 2NH_3.$$

Наиболее широкое применение водород нашел в качестве восстановителя в реакциях с оксидами металлов и непредельными углеводородами:



$$CuO + H_2 \xrightarrow{t} Cu + H_2O,$$



$$C_2H_2 + 2H_2 \xrightarrow{t} C_2H_6.$$

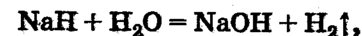
Водород — окислитель. В реакциях с активными металлами водород проявляет окислительные свойства:



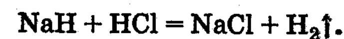
$$H_2 + 2Na = 2NaH.$$

Соединения водорода с другими элементами называются ***гидридами***. В зависимости от типа элемента, с которым соединен водород, гидриды бывают *ковалентными, ионными* и *металлоподобными*.

1. Ионные гидриды образуются по реакции водорода со щелочными или щелочно-земельными элементами. Под действием воды или кислот они разлагаются с выделением водорода:



$$NaH + H_2O = NaOH + H_2\uparrow,$$



$$NaH + HCl = NaCl + H_2\uparrow.$$

Все гидриды щелочных металлов, за исключением LiH, разлагаются еще до достижения своей температуры плавления на металл и водород.

2. Металлоподобные гидриды, образующиеся по реакции переходных металлов с водородом, представляют собой темные порошки нестехиометрического состава, для которых, как и для металлов, характерны электропроводность и магнетизм. Получают металлоподобные гидриды пропусканием тока водорода над металлом при невысокой температуре и нормальном давлении. При повышении температуры до определенного значения гидрид разлагается на чистый металл и водород. Это свойство широко используется для создания источника водорода в топливных элементах. По мере роста порядкового номера переходного металла уменьшается максимальное количество водорода в металлоподобных гидридах.

3. Ковалентные гидриды образуются по реакции водорода и элемента, обладающего высокой электроотрицательностью. Такие гидриды образуются для всех неметаллов. Для ковалентных гидридов выполняются следующие закономерности.

При движении по периоду возрастает заряд атомов неметаллов, поэтому полярность связи элемент—водород увеличивается. Атомы неметаллов, у которых для завершения электронной оболочки необходимо несколько электронов, оттягивают к себе пару электронов связи тем сильнее, чем больше заряд ядра. Поэтому в рядах CH_4–NH_3–H_2O–HF связи с атомами водорода становятся более полярными, а гидриды VI и VII групп в водных растворах будут проявлять кислотные свойства.

Применение водорода. Водород находит широкое применение для промышленного синтеза аммиака, получения чистых металлов, твердых жиров, в процессах сварки и резки металлов водородно-кислородным пламенем, для переработки нефти.

§ 9.2. Вода

ВОДА (H_2O) — самое распространенное водородное соединение на Земле. Ее количество достигает 10^{18} т, она покрывает приблизительно четыре пятых земной поверхности. Физические константы, характеризующие воду, приняты как эталон для сравнения свойств других веществ. Вода — бесцветная жидкость, без вкуса и запаха, $T_{пл} = 0$ °C, $T_{кип} = 100$ °C, $\rho = 1$ г/см^3 при 4 °C. Имеет аномально высокие значения теплоемкости, теплот плавления и испарения. Многие физические свойства воды обусловлены водородными связями.

Вода не очень устойчива в термическом отношении. Она образуется со взрывом из смеси водорода и кислорода и при длительном ее выдерживании при высокой температуре способна распадаться на исходные вещества.

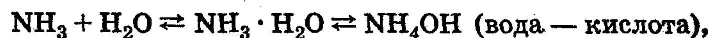
Роль воды в жизни человека очень велика. Приблизительно две трети человеческого тела приходятся на долю воды, и многие пищевые продукты состоят преимущественно из воды.

Вода — ковалентное соединение, связи O–H — полярны. Молекула H_2O имеет угловую форму, $\angle HOH = 104{,}5°$.

Химические свойства воды

Реакции, в которых участвует вода, многообразны, поскольку она может быть растворителем, исходным веществом или продуктом.

1. Кислотно-основные реакции. Согласно протонной теории Бренстеда, вода обладает амфотерными свойствами, т. е. может проявлять как кислотные, так и основные свойства:



$$NH_3 + H_2O \rightleftarrows NH_3 \cdot H_2O \rightleftarrows NH_4OH \text{ (вода — кислота)},$$



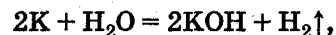
$$P_2O_5 + 3H_2O = 2H_3PO_4 \text{ (вода — основание)}.$$

2. Гидролиз солей. Некоторые соли могут необратимо разлагаться под действием воды



$$Cr_2S_3 + 6H_2O = 2Cr(OH)_3\downarrow + 3H_2S\uparrow.$$

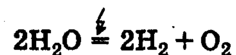
3. Окислительно-восстановительные реакции со щелочными, щелочно-земельными металлами и алюминием, а также под действием электрического тока:



$$2K + H_2O = 2KOH + H_2\uparrow,$$



$$2Al + 6H_2O = 2Al(OH)_3 + 3H_2\uparrow,$$



$$2H_2O \overset{\text{↯}}{=} 2H_2 + O_2$$

(H_2O — окислитель и восстановитель).

Основное применение воды основано на ее использовании в качестве растворителя и реагента в разнообразных промышленных и научных целях.

§ 9.3. Пероксид водорода

ПЕРОКСИД ВОДОРОДА (H_2O_2) — бесцветная жидкость, очень неустойчивая при комнатной температуре, концентрированные растворы взрывоопасны. Строение пероксида водорода представлено на рис. 9.1.

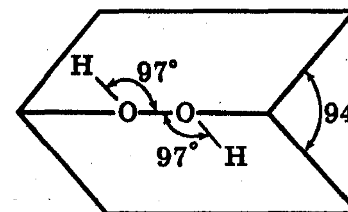
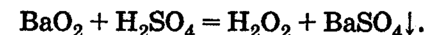


Рис. 9.1.
Строение молекулы пероксида водорода.

Температура плавления пероксида водорода чуть ниже температуры плавления воды –0,89 °С, температура кипения 150,2 °С (с разложением), $\rho = 1{,}45$ г/см^3.

Получение

Основным способом получения пероксида водорода в **лаборатории** является обменная реакция между пероксидом бария и концентрированной серной кислотой:

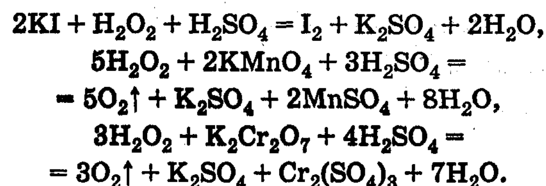


$$BaO_2 + H_2SO_4 = H_2O_2 + BaSO_4\downarrow.$$

Свойства

Пероксид водорода может проявлять свойства как окислителя в реакциях с сильными восстановителя-

ми, так и восстановителя при взаимодействии с окислителями (при этом выделяется кислород):



$$2KI + H_2O_2 + H_2SO_4 = I_2 + K_2SO_4 + 2H_2O,$$

$$5H_2O_2 + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 =$$
$$= 5O_2\uparrow + K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 8H_2O,$$

$$3H_2O_2 + K_2Cr_2O_7 + 4H_2SO_4 =$$
$$= 3O_2\uparrow + K_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + 7H_2O.$$

Пероксид водорода смешивается с водой во всех отношениях, чистый H_2O_2 и весьма концентрированные растворы взрываются на свету; 30%-ный раствор пероксида водорода в воде имеет техническое название ***пергидроль***. При действии концентрированных растворов пероксида водорода на бумагу, опилки или другие вещества происходит их воспламенение. Для предотвращения распада перекиси водорода ее растворы обычно хранят в темной посуде и на холоде.

Водные растворы пероксида водорода каталитически разлагаются при комнатной температуре с выделением атомарного кислорода по следующей реакции:



$$H_2O_2 = H_2O + [O].$$

На этом основано использование 3%-ного раствора H_2O_2 в медицине, для отбеливания волос в косметических целях, в реставрационных процессах.

Из-за атмосферных загрязнений наблюдается почернение поверхности картин, написанных масляными красками, в состав которых входят свинцовые белила (карбонат свинца (II)). Краска реагирует с се-

роводородом, содержащимся в загрязненной атмосфере, образуя черный сульфид свинца (II):



$$PbCO_3 + H_2S = PbS + CO_2\uparrow + H_2O.$$

При обработке поверхности картины, покрытой сульфидом свинца (II), пероксидом водорода происходит образование сульфата свинца (II), соединения белого цвета:



$$PbS + 4H_2O_2 = PbSO_4 + 4H_2O.$$

Таким способом реставрируют почерневшие масляные картины и возвращают им утраченный цвет.

Глава 10. ЭЛЕМЕНТЫ ПОДГРУППЫ ГАЛОГЕНОВ

§ 10.1. Общая характеристика подгруппы галогенов

В подгруппу галогенов входят элементы *фтор* (F), *хлор* (Cl), *бром* (Br), *иод* (I) и *астат* (At). Все элементы, кроме искусственно синтезированного радиоактивного астата, встречаются в природе в виде солей. (Само название *галогены* в переводе с греческого означает «солероды».) Нахождение галогенов в виде простых веществ невозможно из-за их высокой химической активности, обусловленной электронной конфигурацией ns^2np^5. Соли галогенов, за исключением некоторых фторидов, хорошо растворимы, особенно при повышенных температурах. Поэтому они обнаруживаются главным образом в тех частях земной коры, которые сформировались при сравнительно невысоких температурах.

Фтор и иод существуют исключительно в виде единственных стабильных изотопов (соответственно ^{19}F и ^{127}I, каждый — 100%). Хлор и бром имеют по два стабильных изотопа: ^{35}Cl (75,77%), ^{37}Cl (24,23%) и ^{79}Br (50,69%), ^{81}Br (49,31%), поэтому средняя атомная масса Cl — 35,5, Br — 80.



Таблица 10.1

Распространенность галогенов в природе (в %)

Галоген	Земная кора	Морская вода
F	$9,5 \cdot 10^{-2}$	$1,3 \cdot 10^{-3}$
Cl	$1,3 \cdot 10^{-2}$	1,8
Br	$3,7 \cdot 10^{-5}$	$6,5 \cdot 10^{-3}$
I	$1,4 \cdot 10^{-5}$	$4,5 \cdot 10^{-3}$

Для образования конфигурации инертного газа атомам галогенов недостает одного электрона, поэтому наиболее характерными для галогенов в виде простых веществ являются окислительные свойства и степень окисления в соединениях −1.

Хлор был получен в 1744 г. К. Шееле, иод — Б. Куртуа в 1811 г., А. Баляр получил бром в 1826 г., фтор был выделен в 1886 г. А. Муассаном из фторида кальция.

Наиболее электроотрицательный элемент Периодической системы — фтор, поэтому он не образует соединений, в которых проявлялась бы положительная степень окисления. В то же время для хлора, брома и иода известны степени окисления +1, (+2), +3, (+4), +5 и +7. В скобках указаны неустойчивые степени окисления.

§ 10.2. Свойства простых веществ

Простые вещества состоят из двухатомных молекул общего вида Hal_2. При образовании молекул из нейтральных атомов выделяется большое количество

энергии, причем максимальная энергия связи у молекулы хлора. Небольшая энергия связи F—F обусловлена сильным отталкиванием электронов внешней оболочки из-за малого размера атома фтора. Уменьшение прочности связи от хлора к брому и иоду связано с ее удлинением из-за увеличения геометрических размеров атомов при движении по главной подгруппе вниз.

По мере увеличения геометрических размеров атомов галогенов происходит уменьшение прочности внутримолекулярной связи и увеличение прочности межмолекулярных связей. Такие процессы приводят к изменению физических свойств галогенов и облегчают перевод более тяжелых галогенов в жидкое, а затем в твердое состояние. Так, при нормальных условиях фтор — бледно-желтый, трудносжижаемый газ; хлор — легко сжижаемый газ желто-зеленого цвета; бром — красно-коричневая густая жидкость с тяжелыми коричневыми парами; иод — блестящие серо-черные кристаллы.

Таблица 10.2

Физические свойства галогенов

Галоген (Hal_2)	Температура плавления, °C	Температура кипения, °C	Энергия связи Hal–Hal, кДж/моль
F_2	–219	–188	159
Cl_2	–101	–34	242
Br_2	–7	+59	193
I_2	+114	+184	151

Изменение окраски галогенов обусловлено увеличением количества электронов при движении по группе вниз. В отличие от легких галогенов, которые отражают большую часть световых волн, тяжелые — большую часть света поглощают, т. е. отражается не весь падающий свет.

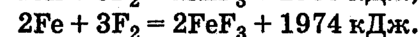
Все галогены имеют характерный резкий запах и токсичны. Хлор оказывает сильное раздражающее действие, особенно на глаза и дыхательную систему. Он реагирует с водой, содержащейся в глазах, легких и слизистых оболочках органов дыхания, образуя соляную и хлорноватистую кислоты. Бром вызывает сильные ожоги, поэтому при работе с ним необходимы резиновые перчатки. Иод — единственный элемент, чьи окислительные свойства используются в «мирных» целях: спиртовой раствор иода — антисептическое и кровоостанавливающее средство в медицине.

Из-за слабых межмолекулярных ван-дер-ваальсовых сил все галогены довольно летучи. И если для фтора, хлора и брома это очевидно из-за их агрегатных состояний, то веществ, подобных иоду, которые способны переходить из твердого состояния, минуя жидкое, в газообразное (при нагревании под давлением 1 атм) и конденсироваться из газообразного в твердое состояние при охлаждении, известно мало. Такое явление получило название *сублимация* или *возгонка*. Если же для экспериментов необходимо расплавить иод, то используют посуду с очень узким выходным отверстием.

Фтор (F_2) — самый активный галоген. Он взаимодействует со многими металлами без нагревания с выделением большого количества энергии:

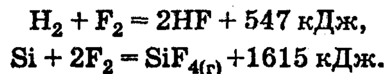


$$2Al + 3F_2 = 2AlF_3 + 2989 \text{ кДж},$$



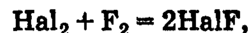
$$2Fe + 3F_2 = 2FeF_3 + 1974 \text{ кДж}.$$

Без нагревания фтор реагирует и со многими неметаллами (H_2, S, C, Si, P):



$$H_2 + F_2 = 2HF + 547 \text{ кДж},$$
$$Si + 2F_2 = SiF_{4(г)} + 1615 \text{ кДж}.$$

Фтор интенсивно реагирует с другими галогенами:



$$Hal_2 + F_2 = 2HalF,$$

где Hal = Cl, Br, I, причем в соединениях HalF степени окисления хлора, брома и иода равны +1.

Фтор активно химически взаимодействует с водой с выделением атомарного кислорода, который затем превращается в O_2:



$$F_2 + H_2O = (HF)_2 + [O].$$

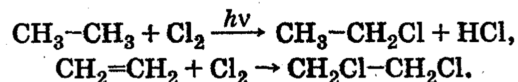
При облучении фтор способен реагировать даже с инертными (благородными) газами:



$$Xe + F_2 = XeF_2 + 152 \text{ кДж}.$$

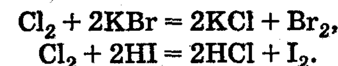
Хлор (Cl_2) — второй по активности галоген, в его атмосфере сгорают почти все металлы. Например, металлический натрий горит с образованием NaCl, с выделением тепла и света взаимодействуют сурьма и фосфор, образуя при этом высшие хлориды $SbCl_5$ и PCl_5.

Хлор вступает в реакции со многими сложными веществами; например, в реакции замещения и присоединения с углеводородами:



$$CH_3{-}CH_3 + Cl_2 \xrightarrow{h\nu} CH_3{-}CH_2Cl + HCl,$$
$$CH_2{=}CH_2 + Cl_2 \rightarrow CH_2Cl{-}CH_2Cl.$$

При нагревании хлор вытесняет бром или иод из их соединений с водородом или металлами:



$$Cl_2 + 2KBr = 2KCl + Br_2,$$
$$Cl_2 + 2HI = 2HCl + I_2.$$

Взаимодействие с водой. Галогены в виде простых веществ довольно плохо растворимы в воде, поскольку молекулы галогенов — ковалентные неполярные, а вода — полярный растворитель. Гораздо лучше они растворимы в неполярных органических растворителях, например, в бензоле, четыреххлористом углероде.

Это свойство широко используется в химии для экстрагирования галогенов в органический растворитель. Так, если встряхивать хлорную, бромную или иодную воду с неполярным органическим растворителем, не смешивающимся с водой, то визуально можно наблюдать обесцвечивание водного слоя, а органический слой приобретает окраску, характерную для паров галогена.

Рассмотрим более детально процессы взаимодействия хлора с водой. Помимо «физического» растворения, которое происходит в незначительной степени, хлор способен химически реагировать с водой. Уравнение этого процесса имеет следующий вид:



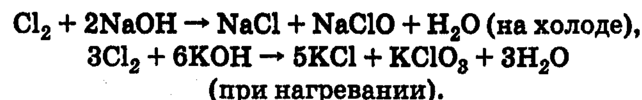
$$Cl_2 + H_2O \rightleftarrows HCl + HClO.$$

Образующая равновесная смесь двух кислот представляет собой *хлорную воду*.

В результате этой обратимой окислительно-восстановительной реакции степень окисления изменилась от 0 до −1 (в соляной кислоте HCl) и до +1 (в хлорноватистой кислоте HOCl). Такая реакция называет-

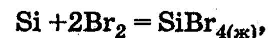
ся *реакцией самоокисления-самовосстановления*, или *диспропорционирования*.

Чтобы сделать эту реакцию необратимой, необходимо нейтрализовать получающиеся кислоты щелочью, при этом состав продуктов реакции зависит от температуры проведения процесса:

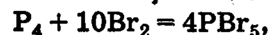


$$Cl_2 + 2NaOH \rightarrow NaCl + NaClO + H_2O \text{ (на холоде)},$$
$$3Cl_2 + 6KOH \rightarrow 5KCl + KClO_3 + 3H_2O$$
(при нагревании).

Бром (Br_2) и иод (I_2) также активны в реакциях с металлами и неметаллами:



$$Si + 2Br_2 = SiBr_{4(ж)},$$



$$P_4 + 10Br_2 = 4PBr_5,$$



$$3I_2 + 2Al = 2AlI_3.$$

Взаимодействие брома и иода с водородом являются сильно обратимыми процессами, поэтому не используются для практического получения HI и HBr.

Как и хлор, бром и иод диспропорционируют в воде и растворах щелочей, но если для хлора диспропорционирование на Cl (−1) и Cl (+5) происходит при нагревании, то для брома и иода эти реакции происходят при комнатной температуре:



$$3Br_2 + 6KOH = 5KBr + KBrO_3 + 3H_2O.$$

Необычным свойством иода является его способность образовывать с иодидом калия растворимый бурый комплекс KI_3. Это используется для повышения растворимости иода в воде, поскольку в результате реакции комплексообразования иод уводится из раствора, что способствует растворению новых его порций.

§ 10.3. Получение галогенов

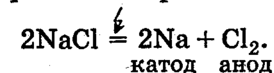
Промышленное получение

Из-за большого сродства галогенов к кислороду для получения фтора и хлора из их солей в промышленности используют электрохимические процессы.

Фтор получают исключительно электролизом *расплавов* фторидов металлов (в том числе и в лаборатории).

Хлор получают электролизом *как расплавов, так и растворов* хлоридов. Для получения *брома* и *иода* широко используются химические приемы.

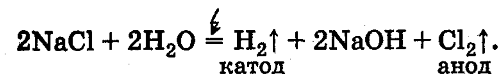
При электролизе *расплава* хлорида натрия *на катоде* выделяется металлический *натрий*, а *на аноде* — газообразный *хлор*:



$$2NaCl \overset{\text{ϟ}}{=} \underset{\text{катод}}{2Na} + \underset{\text{анод}}{Cl_2}.$$

Гораздо чаще используется электролитическое получение хлора из водного *раствора* NaCl, так как одновременно с хлором получается водород и гидроксид натрия NaOH.

Общее уравнение электролиза имеет следующий вид:



$$2NaCl + 2H_2O \overset{\text{ϟ}}{=} \underset{\text{катод}}{H_2\uparrow} + 2NaOH + \underset{\text{анод}}{Cl_2\uparrow}.$$

Для предотвращения взаимодействия хлора с раствором гидроксида натрия катодное и анодное пространства разделяют диафрагмой из асбеста.

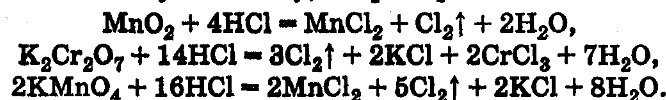
Бром и иод в лаборатории и промышленности получают вытеснением газообразным хлором из соответствующих галогенидов:



$$2KI + Cl_2 = 2KCl + I_2.$$

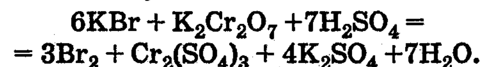
Лабораторные способы получения галогенов

Хлор получают действием различных окислителей на соляную кислоту, например:



$$MnO_2 + 4HCl = MnCl_2 + Cl_2\uparrow + 2H_2O,$$
$$K_2Cr_2O_7 + 14HCl = 3Cl_2\uparrow + 2KCl + 2CrCl_3 + 7H_2O,$$
$$2KMnO_4 + 16HCl = 2MnCl_2 + 5Cl_2\uparrow + 2KCl + 8H_2O.$$

Бром и иод получают аналогично:



$$6KBr + K_2Cr_2O_7 + 7H_2SO_4 =$$
$$= 3Br_2 + Cr_2(SO_4)_3 + 4K_2SO_4 + 7H_2O.$$

Получаемый жидкий бром собирают под слоем воды, предварительно охлажденной снегом или охладительной смесью.

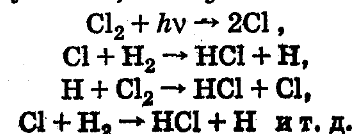
§ 10.4. Галогеноводороды и галогениды

Все **галогеноводороды** — соединения с полярной **ковалентной связью,** полярность которой уменьшается в ряду HF–HCl–HBr–HI из-за уменьшения электроотрицательности галогена. Длина связи H–Hal увеличивается в данном ряду из-за увеличения геометрических размеров атома галогена. Поэтому в ряду HF–HCl–HBr–HI сила кислот HHal увеличивается. Все галогеноводороды являются газами при обычных условиях; в отличие от галогенов они хорошо растворимы в воде. Так, при комнатной температуре в 1 объеме воды можно растворить около 400 объемов HCl, 530 объемов HBr и около 400 объемов HI.

Получение хлороводорода

В отличие от фтора, который реагирует с водородом при комнатной температуре в темноте, очень не-

обычно протекает реакция хлора с водородом. При комнатной температуре без освещения хлор практически не взаимодействует с водородом, а при нагревании или при освещении (например, на прямом солнечном свету) эта реакция протекает со взрывом по приведенному ниже *цепному механизму*:

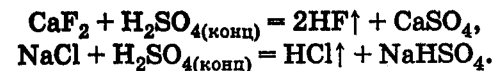


$$Cl_2 + h\nu \rightarrow 2Cl\,,$$
$$Cl + H_2 \rightarrow HCl + H,$$
$$H + Cl_2 \rightarrow HCl + Cl,$$
$$Cl + H_2 \rightarrow HCl + H \text{ и т. д.}$$

На начальной стадии под действием фотонов ($h\nu$) происходит диссоциация молекул Cl_2 на атомы, при **этом происходит** зарождение цепи последовательных **реакций**, в каждой из которых появляется частица, инициирующая начало последующей стадии.

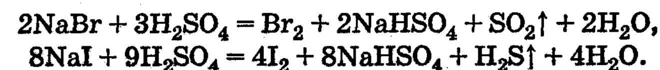
В открытие механизма цепных реакций большой вклад внес русский ученый, лауреат Нобелевской премии по химии (1956 г.) Н. Н. Семенов.

В лаборатории HF и HCl получают действием концентрированной серной кислоты на твердые галогениды:



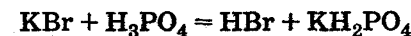
$$CaF_2 + H_2SO_{4(конц)} = 2HF\uparrow + CaSO_4,$$
$$NaCl + H_2SO_{4(конц)} = HCl\uparrow + NaHSO_4.$$

HBr и HI не удается получить подобным образом, поскольку они окисляются серной кислотой до Br_2 и I_2.



$$2NaBr + 3H_2SO_4 = Br_2 + 2NaHSO_4 + SO_2\uparrow + 2H_2O,$$
$$8NaI + 9H_2SO_4 = 4I_2 + 8NaHSO_4 + H_2S\uparrow + 4H_2O.$$

Для их получения используют фосфорную кислоту:



$$KBr + H_3PO_4 = HBr + KH_2PO_4$$

или осуществляют гидролиз *галогенидов* фосфора, образующихся при взаимодействии красного фосфора с бромом и иодом, соответственно:



$$2P + 3Br_2 + 6H_2O = 6HBr\uparrow + 2H_3PO_3.$$

С иодом реакция протекает аналогично.

Галогеноводородные кислоты. Растворы галогеноводородов в воде представляют собой кислоты, которые почти полностью диссоциированы и относятся к числу сильных неорганических кислот (кроме HF). Фтороводородная (плавиковая) кислота является слабой из-за наличия большого количества водородных связей. Выпадение температур плавления и кипения HF также связано с изменением ее структуры за счет водородных связей.

Таблица 10.3

Свойства галогеноводородов

Галогеноводород	Температура плавления, °C	Температура кипения, °C	Энергия связи, кДж/моль	Константа диссоциации кислоты
HF	–80	20	562	$6{,}7 \cdot 10^{-4}$
HCl	–115	–85	431	$1 \cdot 10^{7}$
HBr	–89	–67	366	$1 \cdot 10^{9}$
HI	–51	–35	299	$1{,}6 \cdot 10^{11}$

Качественной реакцией на галогеноводородные кислоты и галогениды является реакция с нитратом серебра, в ионном виде уравнение реакции выглядит следующим образом:



$$Ag^+ + Hal^- = AgHal\downarrow.$$

AgCl выпадает в виде осадка *белого* цвета, AgBr — *желтовато-белого* цвета, AgI — *ярко-желтого* цвета. AgF — растворимое в воде вещество.

Необходимо отметить очень важную особенность *галогенидов серебра*: все они в присутствии солнечного света разлагаются, образуя серебро и свободный галоген. На таком распаде AgBr основан процесс черно-белой фотографии.

Нерастворимые в воде галогениды серебра можно растворить в водном растворе тиосульфата натрия $Na_2S_2O_3$ благодаря образованию растворимого комплекса серебра:



$$2Na_2S_2O_3 + AgBr = Na_3[Ag(S_2O_3)_2] + NaBr.$$

Описанный выше процесс происходит на стадии закрепления (фиксирования) фотографий.

При работе с растворами плавиковой кислоты необходимо помнить, что для этих целей не подходит стеклянная посуда, поскольку оксид кремния, входящий в состав стекла, растворяется в HF:



$$SiO_2 + 4HF = SiF_4\uparrow + 2H_2O.$$

Этот процесс получил название — *травление* стекла. Поэтому для работы с HF используют посуду из полиэтилена или тефлона.

§ 10.5. Кислородсодержащие соединения галогенов

Все галогены, *кроме фтора*, проявляют в своих кислородных соединениях разнообразные положительные степени окисления от +1 до +7. Фтор во всех известных кислородных соединениях проявляет степень окисления только –1.

Оксид фтора (F_2O) представляет собой бесцветный, плохо растворимый в воде газ, $t_{пл} = -101$ °C, $t_{кип} = -34$ °C. Иногда оксиды фтора называют *фторидами* кислорода, поскольку степень окисления фтора в них отрицательна. Для получения F_2O проводят реакцию газообразного фтора с 1%-ным раствором NaOH:



$$2F_2 + 2NaOH = F_2O + 2NaF + H_2O.$$

Кроме оксида F_2O, известны: структурный аналог перекиси водорода дифторид кислорода F_2O_2, представляющий собой желто-оранжевое, крайне неустойчивое, взрывчатое твердое вещество, F_2O_3 — вязкая темно-красная взрывчатая жидкость, F_2O_4 — красно-коричневое твердое вещество.

В отличие от других галогенов фтор не образует кислородных кислот типа $HHalO_n$ (n = 1 ÷ 4) и соответствующих им солей и ангидридов. Такие соединения наиболее характерны для хлора, сведения о них приведены в табл. 10.4.

Таблица 10.4

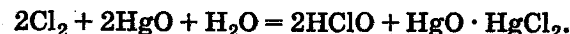
Кислородные кислоты хлора

Кислота	Степень окисления хлора	Название кислоты	Название аниона	Сила кислоты (K_a)
HClO	+1	Хлорноватистая	Гипохлорит	Очень слабая ($2{,}8 \cdot 10^{-8}$)
$HClO_2$	+3	Хлористая	Хлорит	Слабая ($1{,}1 \cdot 10^{-2}$)
$HClO_3$	+5	Хлорноватая	Хлорат	Сильная (~10)
$HClO_4$	+7	Хлорная	Перхлорат	Очень сильная (10^{10})

В ряду HClO–$HClO_4$ сила кислот и их окислительная способность весьма существенно изменяются.

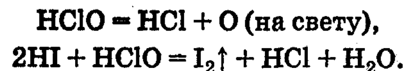
Для обычных условий в ряду кислот HClO — $HClO_2$ — $HClO_3$ — $HClO_4$ окислительная активность уменьшается от HClO к $HClO_4$ из-за возрастания устойчивости кислот в обратной последовательности. Если же сравнивать окислительную способность этих кислот в темноте и при более низких температурах, то окислительная способность возрастает от HClO к $HClO_4$.

Соединения галогенов со степенью окисления +1. Все кислородные кислоты HHalO известны только в растворах, в индивидуальном состоянии они не получены. Основной способ получения хлорноватистой, бромноватистой и иодноватистой кислот заключается во взаимодействии галогенов с водой на холоде. Для получения HClO иногда используют реакцию



$$2Cl_2 + 2HgO + H_2O = 2HClO + HgO \cdot HgCl_2.$$

Хлорноватистая кислота HClO является очень сильным окислителем, особенно на свету, за счет выделения атомарного кислорода:



$$HClO = HCl + O \text{ (на свету)},$$
$$2HI + HClO = I_2\uparrow + HCl + H_2O.$$

Из солей кислот HHalO наибольшее значение имеет *хлорная (белильная) известь.*

Хлорную известь получают действием хлора на гидроксид кальция:



$$2Cl_2 + 2Ca(OH)_2 = CaCl_2 + Ca(OCl)_2 + 2H_2O.$$

Если формально просуммировать состав хлорной извести, то его можно выразить формулой $CaOCl_2$, оп-

ределяющей смешанную соль — хлорид-гипохлорит кальция.

В кислой среде хлорная известь образует две кислоты:



$$CaOCl_2 + H_2SO_4 = CaSO_4 + HCl + HClO.$$

Если концентрация образующихся кислот HCl и HClO превышает равновесную, то наблюдается выделение Cl_2.

Кислоты HHalO очень склонны к реакциям диспропорционирования:



$$2HHalO = HHal + HHalO_2,$$



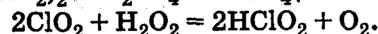
$$3HHalO = 2HHal + HHalO_3.$$

Для производных хлора характерны обе приведенные выше реакции, диспропорционирование на HHal и $HHalO_3$ наблюдается для производных всех галогенов, но при разных температурах.

Соединения галогенов со степенью окисления +3. Эта степень окисления устойчива только для хлора. *Хлористую кислоту* ($HClO_2$) получают по обменной реакции между хлоритом бария и разбавленной серной кислотой или действуя на ClO_2 перекисью водорода:

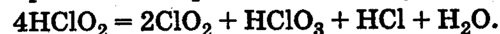


$$Ba(ClO_2)_2 + H_2SO_4 = BaSO_4\downarrow + 2HClO_2,$$



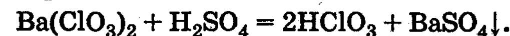
$$2ClO_2 + H_2O_2 = 2HClO_2 + O_2.$$

При хранении хлористая кислота разрушается:



$$4HClO_2 = 2ClO_2 + HClO_3 + HCl + H_2O.$$

Соединения галогенов со степенью окисления +5. Эта степень окисления характерна для всех галогенов, исключая фтор. Соединения состава $HHalO_3$ и $MHalO_3$ являются сильными окислителями, восстанавливаясь до Hal^-, их окислительные свойства сильнее выражены в кислой среде, чем в щелочной. *Хлорноватая кислота* $HClO_3$ устойчива только в водном растворе. Получают ее по обменной реакции хлората бария с серной кислотой:



$$Ba(ClO_3)_2 + H_2SO_4 = 2HClO_3 + BaSO_4\downarrow.$$

Примером окислительно-восстановительной реакции может быть взаимодействие $HClO_3$ и фосфора:



$$6P + 5HClO_3 = 3P_2O_5 + 5HCl.$$

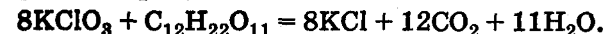
Бертолетова соль. Наиболее известный хлорат — $KClO_3$, *бертолетова соль*. Бертолетову соль можно **получать по реакции** диспропорционирования хлора **в горячей** щелочи:



$$3Cl_2 + 6KOH = 5KCl + KClO_3 + 3H_2O \text{ (при нагревании).}$$

Гораздо больший выход продукта достигается при электролитическом окислении KCl. Хлорат калия представляет собой бесцветные кристаллы, хорошо растворимые в воде. Это очень сильный окислитель.

Показательной является реакция твердой бертолетовой соли с сахаром. При поджигании этой смеси происходит интенсивное выделение тепла, света и газообразных продуктов:



$$8KClO_3 + C_{12}H_{22}O_{11} = 8KCl + 12CO_2 + 11H_2O.$$

Смесь $KClO_3$ с сахаром, пропитанная серной кислотой, воспламеняется уже при обычной температуре без поджигания.

Для бертолетовой соли при нагревании характерные реакции диспропорционирования и разложения:



$$4KClO_3 = KCl + 3KClO_4 \text{ (без катализатора),}$$



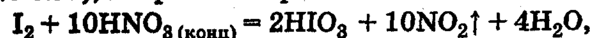
$$2KClO_3 = 2KCl + 3O_2\uparrow \text{ (в присутствии } MnO_2).$$

Кроме реакций диспропорционирования, хлорат калия может участвовать в реакциях сопропорционирования, протекающих в противоположных условиях. При повышении температуры и подкислении раствора бертолетовой соли соляной кислотой наблюдается выделение газообразного хлора:



$$KClO_3 + 6HCl = 3Cl_2\uparrow + 3H_2O + KCl.$$

Кислородные соединения брома и иода в степени окисления (+5) похожи по своим свойствам на соединения хлора. Для получения HIO_3, кроме реакции диспропорционирования иода в растворах щелочей, используют окисление твердого I_2 дымящей азотной (96%-ной), хлором и хлорноватой кислотой:



$$I_2 + 10HNO_{3\,(конц)} = 2HIO_3 + 10NO_2\uparrow + 4H_2O,$$



$$3I_2 + 10HNO_{3\,(разб)} = 6HIO_3 + 10NO\uparrow + 2H_2O,$$

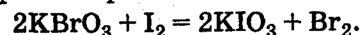


$$I_2 + 5Cl_2 + 6H_2O = 2HIO_3 + 10HCl,$$



$$I_2 + 2HClO_3 = 2HIO_3 + Cl_2\uparrow.$$

Среди соединений галогенов в степени окисления (+5) наибольшей окислительной активностью обладают производные брома, поэтому Cl_2 и I_2 будут вытеснять бром из броматов.



$$2KBrO_3 + I_2 = 2KIO_3 + Br_2.$$

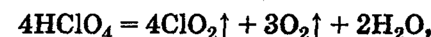
Соединения галогенов со степенью окисления +7. Среди производных галогенов в высшей степени окисления самыми устойчивыми являются соответствующие производные хлора и иода.

Хлорную кислоту ($HClO_4$) получают упариванием ее водных растворов в вакууме и при помощи обменных реакций:



$$KClO_4 + H_2SO_4 = KHSO_4 + HClO_4.$$

Концентрированная хлорная кислота представляет собой бесцветную, очень подвижную, взрывоопасную жидкость, $t_{пл} = -101$ °С, $t_{кип} = 25$ °С. Это одна из **наиболее сильных кислот и сильный окислитель.** При нагревании хлорная кислота и перхлораты разлагаются:



$$4HClO_4 = 4ClO_2\uparrow + 3O_2\uparrow + 2H_2O,$$

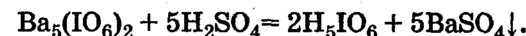


$$KClO_4 = KCl + 2O_2\uparrow.$$

Наиболее обычная форма **иодной кислоты H_5IO_6**, так как очень устойчивым является гидрат $IO_4^- \cdot 2H_2O$. Ее соли периодаты — сильные окислители, но реагируют с восстановителями «мягко», без взрыва. Схема получения иодной кислоты имеет следующий вид:



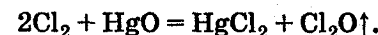
$$5Ba(IO_3)_2 = Ba_5(IO_6)_2 + 4I_2 + 9O_2\uparrow,$$



$$Ba_5(IO_6)_2 + 5H_2SO_4 = 2H_5IO_6 + 5BaSO_4\downarrow.$$

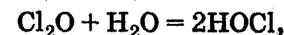
Оксиды хлора.

Оксид хлора (I) Cl_2O — при комнатной температуре желтовато-коричневый газ, при нагревании легко взрывается с выделением хлора, $t_{пл} = -116$ °С, $t_{кип} = 2$ °С. Получают его взаимодействием хлора с оксидом ртути:



$$2Cl_2 + HgO = HgCl_2 + Cl_2O\uparrow.$$

Cl_2O — ангидрид хлорноватистой кислоты, взаимодействует с водой и растворами щелочей:

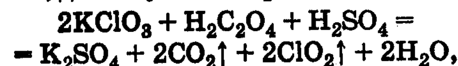


$$Cl_2O + H_2O = 2HOCl,$$



$$Cl_2O + 2KOH = 2KOCl + H_2O.$$

Оксид хлора (IV) ClO_2 — бурый газ с резким запахом, $t_{пл} = -59$ °С, $t_{кип} = 11$ °С. Это очень взрывчатое вещество, поэтому его не транспортируют, а производят на месте, действуя на хлораты восстановителями:

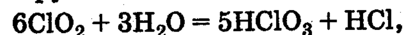


$$2KClO_3 + H_2C_2O_4 + H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2CO_2\uparrow + 2ClO_2\uparrow + 2H_2O,$$



$$2NaClO_3 + SO_2 + H_2SO_4 = 2ClO_2\uparrow + 2NaHSO_4.$$

На свету в присутствии воды и щелочей ClO_2 диспропорционирует:



$$6ClO_2 + 3H_2O = 5HClO_3 + HCl,$$



$$2ClO_2 + 2KOH = KClO_2 + KClO_3 + H_2O.$$

Оксид хлора (VI) Cl_2O_6 — красная маслообразная жидкость, $t_{пл} = 3{,}5$ °С, $t_{кип} = 203$ °С. Она образуется при облучении ClO_2 ультрафиолетовыми лучами или при действии на ClO_2 озоном:



$$2ClO_2 + 2O_3 = Cl_2O_6 + 2O_2\uparrow.$$

Оксид Cl_2O_6 при температуре плавления (3,5 °С) разрушается с образованием ClO_2 и O_2. В реакциях с водой и щелочами Cl_2O_6 диспропорционирует:



$$Cl_2O_6 + 2KOH = KClO_3 + KClO_4 + H_2O.$$

Оксид хлора (VII) Cl_2O_7 — наиболее устойчивый из всех оксидов хлора, но и он способен взрываться при нагревании. Это бесцветная маслянистая жидкость ($t_{пл} = -90$ °С, $t_{кип} = 83$ °С), образующаяся при обезвоживания хлорной кислоты оксидом фосфора:



$$2HClO_4 + P_2O_5 = Cl_2O_7 + 2HPO_3.$$

При нагревании Cl_2O_7 разлагается с выделением хлора и кислорода.

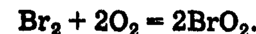
Оксиды брома и иода.

Оксид брома (I) Br_2O — красно-коричневая жидкость, получающаяся при взаимодействии брома с оксидом ртути:



$$2Br_2 + HgO = HgBr_2 + Br_2O.$$

Оксид брома (IV) BrO_2 — твердое вещество, цвета яичного желтка. Выше −3 °С разлагается на элементы. Оксид получают окислением брома кислородом в тлеющем разряде:



$$Br_2 + 2O_2 = 2BrO_2.$$

Оксид иода (V) I_2O_5 является наиболее изученным оксидом иода. Это белый устойчивый до 300 °С кристаллический порошок, получаемый обезвоживанием иодноватой кислоты при 200 °С:



$$2HIO_3 = I_2O_5 + H_2O.$$

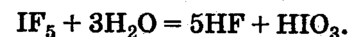
Выше 300 °С I_2O_5 разлагается на иод и кислород.

§ 10.6. Интергалогениды

Интергалогениды (или межгалоидные соединения) — соединения галогенов друг с другом общей формулы $HalHal^*_n$ (где Hal^* — более электроотрицательный галоген). Интергалогениды получаются непосредственно из элементов. Они неустойчивы, полностью разлагаются водой:



$$3BrCl + 3H_2O = 3HCl + HBrO_3 + 2HBr,$$



$$IF_5 + 3H_2O = 5HF + HIO_3.$$

§ 10.7. Применение галогенов и их соединений

Фтор используют для получения полимерного материала тефлон, устойчивого к воздействию химических реагентов, для приготовления охлаждающих жидкостей — фреонов. Жидкий фтор является одним из самых эффективных окислителей в ракетном топливе и химических реакциях. Фтор используется при получении различных фторидов, применяемых, например, в зубных пастах.

Хлор и его соединения применяют в производстве соляной кислоты, брома, хлорной извести, гипохлоритов, хлоратов. Продукты, содержащие хлор, используют для очистки воды, отбеливания тканей, дерева, целлюлозы, хлорирования органических продуктов. На основе хлорорганических продуктов изготовляют различные пластмассы, синтетические волокна, растворители.

Бром и иод непосредственно, а также их соединения применяются в медицине и фотографии.

В последнее время на основе иода удалось создать *фотодиссоционный лазер*. Еще более мощные, так называемые *химические лазеры*, созданы на базе газовой смеси ($H_2 + F_2$).

Глава 11. ЭЛЕМЕНТЫ ПОДГРУППЫ КИСЛОРОДА

§ 11.1. Общая характеристика подгруппы кислорода

К элементам главной подгруппы шестой группы относятся кислород (O), сера (S), селен (Se), теллур (Te) и радиоактивный полоний (Po). Электронная конфигурация внешнего валентного слоя всех этих элементов (иногда называемых *халькогенами*) — ns^2np^4, что объясняет их склонность проявлять окислительные свойства. При переходе от кислорода к полонию наблюдается ослабление окислительной способности простых веществ. Наибольшей окислительной способностью обладают кислород и сера, являющиеся типичными неметаллами. Селен и теллур занимают промежуточное положение между неметаллами и металлами, полоний — типичный металл.

Для всех элементов подгруппы (кроме полония) характерна степень окисления −2. Все элементы, за исключением кислорода, образуют также соединения, где степень окисления равна +4 или +6; связано это с существованием свободной *d*-орбитали на внешней оболочке.

Поскольку по электроотрицательности кислород уступает только фтору, он почти всегда имеет степень окисления −2. В соединениях с фтором его степень окисления +2, в пероксидах — степень окисления −1.

Кислород имеет три стабильных изотопа ^{16}O, ^{17}O и ^{18}O (распространенность в природе (%) соответственно 99,76; 0,048 и 0,192). В свободном состоянии находится в виде двух *аллотропных* модификаций — *кислород* (O_2) (газ без цвета и запаха) и *озон* (O_3) (газ с характерным запахом).

Кислород — самый распространенный элемент на Земле, он составляет 49,13% от общей массы земной коры, а также около 90% массы мирового океана. В воздухе содержание O_2 по объему составляет 21%, азот составляет 78% и 1% — другие газы. Сера встречается в природных условиях в виде залежей самородной серы, сульфидов (в рудах и нефти) и сульфатов (в рудах, в морской и речной воде). Основные сульфидные руды: *железный колчедан* (FeS_2), *цинковая обманка* (ZnS) и *галенит* (PbS), сульфатные руды — *гипс* ($CaSO_4$) и *барит* ($BaSO_4$). Соединения серы содержатся также в природном газе (в виде примесей сероводорода). Всего в земной коре на долю серы приходится около 0,03%; морская вода содержит ~ 0,1% серы.

Сера имеет четыре стабильных изотопа ^{32}S, ^{33}S, ^{34}S и ^{36}S (их распространенность (в %) 95,02; 0,75; 4,21; 0,02, соответственно). Как и для кислорода, для серы характерно наличие аллотропных модификаций. В обычных условиях устойчива *ромбическая* сера — твердое вещество желтого цвета, кроме нее существуют сера *моноклинная*, состоящая из циклических молекул S_8, и *пластическая* сера. Наиболее устойчивая из них — сера ромбическая, в нее самопроизвольно через некоторое время превращаются другие модификации.

Таблица 11.1

Физические свойства элементов подгруппы кислорода

Атомный номер	Название	ρ, г/см^3	$t_{пл}$, °C	$t_{кип}$, °C	π, эВ	Электроотрицательность	Степени окисления
8	Кислород (O)	1,27 (ж.)	–219	–183	13,6	3,44	–2, –1, +1, +2
16	Сера (S)	2,07	119	445	10,4	2,58	–2, +2, +3, +4, +5, +6
34	Селен (Se)	4,79	217	685	9,8	2,55	–2, +4, +6
52	Теллур (Te)	6,25	450	990	9,0	2,10	–2, +4, +6
84	Полоний (Po)	9,32	282	962	8,4	2,0	+2, +4

С увеличением атомной массы от кислорода до теллура возрастают температуры плавления и кипения, а также плотность простых веществ, образуемых элементами. В той же последовательности окраска неметаллических модификаций темнеет: O_2 — бесцветный, S — желтая, Se — красный, Te — коричневый.

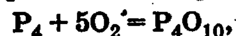
§ 11.2. Кислород и озон

Кислород. Впервые кислород (O_2) был получен К. Шееле в 1770 г. при нагревании селитры. В 1774 г. Дж. Пристли осуществил получение кислорода разложением оксида ртути. Кислород — бесцветный газ, без

запаха, плохо растворим в воде, жидкий кислород имеет светло-голубой цвет ($t_{пл}$ = –219 °С, $t_{кип}$ = –183 °С).

Химические свойства кислорода

В силу высокой окислительной способности кислород реагирует с большинством металлов уже при комнатной температуре, образуя основные оксиды, а при нагревании — и с неметаллами (за исключением гелия, неона, аргона). В атмосфере кислорода с ослепительно ярким пламенем сгорает фосфор; интенсивно, с ярким синим пламенем горит сера; без пламени, постепенно раскаляясь, горит древесный уголь:



$$P_4 + 5O_2 = P_4O_{10},$$

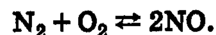


$$S + O_2 = SO_2,$$



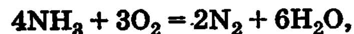
$$C + O_2 = CO_2.$$

Реакция кислорода с азотом происходит при 1200 °С или в электрическом разряде, это обусловлено высокой прочностью связи в молекуле N_2.

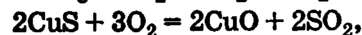


$$N_2 + O_2 \rightleftarrows 2NO.$$

Кислород реагирует не только с простыми веществами, но и со многими сложными соединениями: сульфидами, гидридами, низшими оксидами:



$$4NH_3 + 3O_2 = 2N_2 + 6H_2O,$$

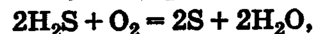


$$2CuS + 3O_2 = 2CuO + 2SO_2,$$

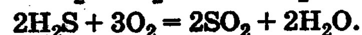


$$2NO + O_2 = 2NO_2.$$

Сероводород, реагируя с кислородом при нагревании, дает серу или оксид серы (IV) в зависимости от соотношения между кислородом и сероводородом:

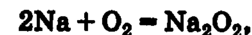


$$2H_2S + O_2 = 2S + 2H_2O,$$



$$2H_2S + 3O_2 = 2SO_2 + 2H_2O.$$

Необычно сгорают в атмосфере кислорода щелочные металлы и барий. Только литий при окислении кислородом образует оксид Li_2O. Остальные представители группы при взаимодействии с кислородом образуют *перекиси* (*пероксиды*) и *надперекиси* (*надпероксиды*). Так, наиболее устойчивыми продуктами, образующимися при сгорании натрия и бария в атмосфере кислорода, являются соответствующие *перекиси*:

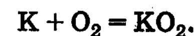


$$2Na + O_2 = Na_2O_2,$$



$$Ba + O_2 = BaO_2.$$

При сгорании остальных щелочных металлов в атмосфере с повышенным давлением кислорода образуются надперекиси, содержащие ион O_2^-:



$$K + O_2 = KO_2.$$

Необычным свойством молекулярного кислорода является способность обратимо взаимодействовать с некоторыми веществами, образуя при этом *оксигенильные* комплексы, в которых кислород находится в молекулярном виде. Пример такого комплекса — *оксигемоглобин* (продукт взаимодействия гемоглобина с кислородом), выполняющий в организмах человека и животных функцию переноса кислорода. Химики научились искусственно создавать комплексы, близкие к природным переносчикам кислорода. Центральными атомами этих комплексов являются металлы первого ряда переходных металлов в низших степенях окисления (Mn (II), Fe (II), Co (II), Cu (I)).

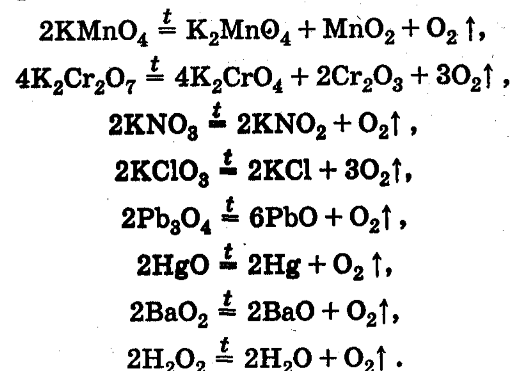
Получение кислорода

Основные промышленные способы получения кислорода:

1) фракционная перегонка жидкого воздуха (азот, обладающий более низкой температурой кипения, испаряется, а жидкий кислород остается);

2) электролиз воды.

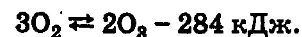
В лаборатории кислород получают разложением некоторых солей кислородсодержащих кислот, оксидов и пероксидов:



$$2KMnO_4 \overset{t}{=} K_2MnO_4 + MnO_2 + O_2\uparrow,$$
$$4K_2Cr_2O_7 \overset{t}{=} 4K_2CrO_4 + 2Cr_2O_3 + 3O_2\uparrow,$$
$$2KNO_3 \overset{t}{=} 2KNO_2 + O_2\uparrow,$$
$$2KClO_3 \overset{t}{=} 2KCl + 3O_2\uparrow,$$
$$2Pb_3O_4 \overset{t}{=} 6PbO + O_2\uparrow,$$
$$2HgO \overset{t}{=} 2Hg + O_2\uparrow,$$
$$2BaO_2 \overset{t}{=} 2BaO + O_2\uparrow,$$
$$2H_2O_2 \overset{t}{=} 2H_2O + O_2\uparrow.$$

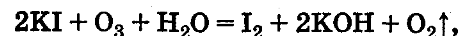
Применение кислорода. Кислород и его соединения играют важнейшую роль в процессах обмена веществ и дыхания. Кислород необходим в металлургической промышленности для производства стали из чугуна, для получения разнообразных продуктов в химической промышленности, для осуществления высокотемпературной сварки металлов, для сжигания горючих и топливных материалов, таких, как водород, метан, нефть, уголь и т. п.

Озон. Другая аллотропная модификация кислорода — озон O_3 — является еще более сильным окислителем. Озон получил свое название от греческих слов «озо» (пахнуть) или «озин» (пахнущий). В малых количествах он пахнет свежестью. Озон образуется в атмосфере при грозовых разрядах. В лаборатории его получают пропусканием газообразного кислорода через озонатор (реакция эндотермическая и сильно обратимая; выход озона около 5%):



$$3O_2 \rightleftarrows 2O_3 - 284 \text{ кДж}.$$

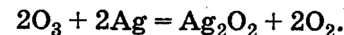
Качественной реакцией для обнаружения озона является его взаимодействие с раствором иодида калия. В результате этой реакции образуется иод, который вызывает посинение раствора, содержащего крахмал, за счет образования иод-крахмального комплекса:



$$2KI + O_3 + H_2O = I_2 + 2KOH + O_2\uparrow,$$

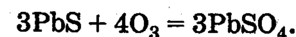
с кислородом эта реакция не идет.

При пропускании озона над металлическим серебром, обычно устойчивым на воздухе, образуется перекись серебра и наблюдается выделение молекулярного кислорода:



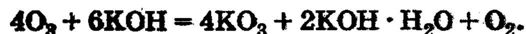
$$2O_3 + 2Ag = Ag_2O_2 + 2O_2.$$

Озон способен окислять сульфиды металлов до сульфатов. Очень наглядной является реакция окисления сульфида свинца в сульфат, так как при этом наблюдается изменение цвета от черного до белого:



$$3PbS + 4O_3 = 3PbSO_4.$$

Озон способен взаимодействовать со щелочными металлами и их гидроксидами с образованием озонидов:



$$4O_3 + 6KOH = 4KO_3 + 2KOH \cdot H_2O + O_2.$$

В эти реакции, как и в реакции получения перекисей и надперекисей, могут вступать щелочные металлы K, Rb и Cs. Именно для этих ионов характерны большие радиусы, малые заряды и оболочка инертного газа, что не приводит к поляризации и деформации электронной оболочки ионов O_2^{2-}, O_2^- и O_3^-.

Перекиси, надперекиси и озониды широко используются в качестве окислителей, а также могут применяться на подводных лодках в качестве источника кислорода для дыхания экипажа:



$$4KO_2 + 2CO_2 = 2K_2CO_3 + 3O_2\uparrow.$$

§ 11.3. Сера

Получение серы

Промышленный метод получения серы основан на ее выплавлении из самородной серы.

В лаборатории для получения серы используют неполное окисление сероводорода:



$$2H_2S + O_2 = 2S + 2H_2O \quad (\text{недостаток } O_2)$$

или *реакцию Вакенродера*:



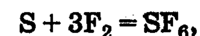
$$2H_2S + SO_2 = 3S + 2H_2O.$$

В этих реакциях сера легко кристаллизуется на холодной поверхности.

Сера широко используется в химическом синтезе для получения SO_2, H_2SO_4, H_2S и CS_2; для вулканизации резины; в производстве пороха, инсектицидов и фунгицидов.

Химические свойства

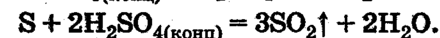
Восстановительные свойства серы. В сравнительно мягких условиях при комнатной температуре сера реагирует с фтором, хлором и концентрированными кислотами-окислителями (HNO_3, H_2SO_4):



$$S + 3F_2 = SF_6,$$



$$S + 6HNO_{3(\text{конц})} = H_2SO_4 + 6NO_2\uparrow + 2H_2O,$$



$$S + 2H_2SO_{4(\text{конц})} = 3SO_2\uparrow + 2H_2O.$$

При взаимодействии серы с хлором возможно получение смеси *хлоридов серы* SCl_2 и S_2Cl_2, так как для серы очень характерно образование связи S—S.

На воздухе сера горит, образуя SO_2.

Окислительные свойства серы. Со многими неметаллами сера также активно реагирует при нагревании. При пропускании паров серы над углем образуется сероуглерод, используемый в качестве растворителя для многих органических соединений:

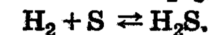


$$2S + C = CS_2.$$

Сера активно взаимодействует с фосфором и водородом:

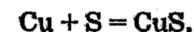


$$2P + 3S = P_2S_3,$$



$$H_2 + S \rightleftarrows H_2S.$$

Сера окисляет многие металлы, образуя сульфиды:



$$Cu + S = CuS.$$

Для реакций с большинством металлов серу необходимо предварительно расплавлять и проводить реакции при повышенных температурах, ртуть — единственный металл, с которым сера взаимодействует уже при комнатной температуре. Это свойство используется в лабораториях для удаления разлитой ртути, пары которой очень токсичны:



$$Hg + S = HgS.$$

Подобно галогенам, сера при нагревании растворяется в щелочах, при этом происходит реакция *диспропорционирования*:



$$3S + 6NaOH = Na_2SO_3 + 2Na_2S + 3H_2O.$$

Необычное свойство серы — способность растворяться в концентрированном водном растворе сульфита натрия с образованием *тиосульфата* натрия:

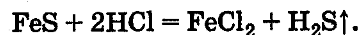


$$S + Na_2SO_3 = Na_2S_2O_3.$$

§ 11.4. Сероводород. Сульфиды

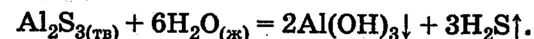
Все водородные соединения подгруппы серы имеют молекулярную структуру и ковалентную полярную связь. Сероводород (H_2S) — бесцветный, очень токсичный газ с запахом тухлых яиц, $t_{пл} = -86$ °C, $t_{кип} = -60$ °C.

При пропускании тока водорода над расплавленной серой происходит обратимая реакция с очень малым выходом сероводорода. Поэтому обычно в лаборатории его получают действием разбавленных кислот на сульфиды:



$$FeS + 2HCl = FeCl_2 + H_2S\uparrow.$$

Для получения более чистого сероводорода сульфид алюминия гидролизуют холодной водой:



$$Al_2S_{3(тв)} + 6H_2O_{(ж)} = 2Al(OH)_3\downarrow + 3H_2S\uparrow.$$

Для получения H_2Se и H_2Te не возможен прямой синтез, их получают только по обменным реакциям.

Молекула H_2S имеет угловую форму, $\angle HSH = 92°$, ее структура подобна структуре воды. Из-за меньшей электроотрицательности серы молекулы сероводорода в отличие от воды не образуют между собой водородных связей. Поэтому сероводород имеет более низкую температуру кипения, чем вода, и плохо растворим в ней. (Один объем воды растворяет три объема сероводорода.)

Сероводород — типичный восстановитель. Кроме кислорода, он легко окисляется галогенами:

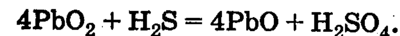


$$H_2S + Br_2 = S\downarrow + 2HBr,$$



$$H_2S + 4Cl_2 + 4H_2O = H_2SO_4 + 8HCl.$$

При нагревании красно-оранжевого оксида свинца PbO_2 с H_2S наблюдается образование белого вещества PbO:



$$4PbO_2 + H_2S = 4PbO + H_2SO_4.$$

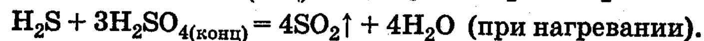
В зависимости от силы окислителя, температуры и среды реакции сероводород может превращаться в соединения, где сера может принимать степени окисления 0, +4, +6:



$$H_2S + 2FeCl_3 = 2FeCl_2 + S\downarrow + 2HCl,$$

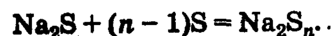


$$H_2S + 8HNO_{3(конц)} = H_2SO_4 + 8NO_2\uparrow + 4H_2O,$$



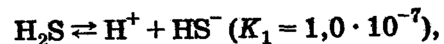
$$H_2S + 3H_2SO_{4(конц)} = 4SO_2\uparrow + 4H_2O \text{ (при нагревании)}.$$

Необычным свойством сероводорода и его солей является способность взаимодействовать с серой, при этом образуются *полисульфаны* (H_2S_n) и *полисульфиды*:

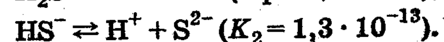


$$Na_2S + (n-1)S = Na_2S_n.$$

Раствор сероводорода в воде — это очень слабая двухосновная кислота, которая диссоциирует ступенчато:



$$H_2S \rightleftarrows H^+ + HS^- \ (K_1 = 1{,}0 \cdot 10^{-7}),$$



$$HS^- \rightleftarrows H^+ + S^{2-} \ (K_2 = 1{,}3 \cdot 10^{-13}).$$

Сероводородная кислота так же, как и сероводород, — типичный восстановитель и вступает во многие реакции, характерные для сероводорода. Она реагирует с хлором, с солями трехвалентного железа, **сернистой кислотой:**

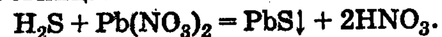


$$3H_2S + 2FeCl_3 = 2FeS + S + 6HCl,$$



$$2H_2S + H_2SO_3 = 3S\downarrow + 3H_2O.$$

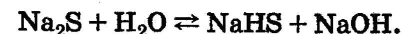
Сероводородная кислота образует два ряда солей: средние — *сульфиды*, кислые — *гидросульфиды*. Большинство из них (за исключением сульфидов аммония, а также щелочных и щелочно-земельных металлов) плохо растворимы в воде, многие осадки сульфидов окрашены. Это используется в аналитической химии при определении металлов. Например, при пропускании сероводорода через раствор, содержащий ионы свинца Pb^{2+}, образуется *черный осадок* сульфида свинца:



$$H_2S + Pb(NO_3)_2 = PbS\downarrow + 2HNO_3.$$

Эта реакция также используется для обнаружения сероводорода или сульфид-ионов.

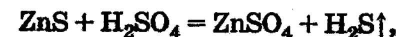
Сульфиды можно получить нагреванием металла с серой, действием сероводорода на щелочи (для растворимых сульфидов) и по обменным реакциям (для нерастворимых сульфидов). Все растворимые сульфиды сильно гидролизованы:



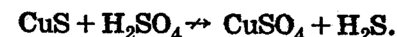
$$Na_2S + H_2O \rightleftarrows NaHS + NaOH.$$

Сульфиды Al_2S_3, Cr_2S_3, Fe_2S_3 не удается получить в присутствии воды из-за необратимого гидролиза с образованием соответствующего основания и сероводорода.

Сульфиды металлов, стоящие в ряду напряжений левее железа (включительно), растворимы в сильных кислотах:

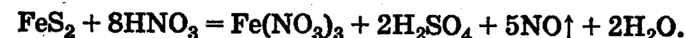


$$ZnS + H_2SO_4 = ZnSO_4 + H_2S\uparrow,$$



$$CuS + H_2SO_4 \nrightarrow CuSO_4 + H_2S.$$

Для растворения нерастворимых сульфидов используют концентрированную HNO_3:



$$FeS_2 + 8HNO_3 = Fe(NO_3)_3 + 2H_2SO_4 + 5NO\uparrow + 2H_2O.$$

Анализируя свойства водородных соединений элементов подгруппы кислорода, можно заметить, что с увеличением атомного номера элемента устойчивость водородных соединений уменьшается, а кислотные и восстановительные свойства возрастают.

§ 11.5. Оксид серы (IV). Сернистая кислота

Молекула SO_2 имеет угловую форму, $\angle OSO = 119{,}5°$. Связи S=O — двойные.

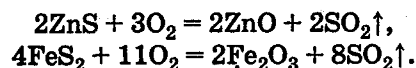
Оксид серы (IV) SO_2 (бесцветный газ с резким запахом) образуется при сгорании серы и сероводорода

на воздухе, $t_{пл} = -75{,}5$ °С, $t_{кип} = -10{,}1$ °С. **В лаборатории диоксид серы получают взаимодействием многих металлов (чаще всего меди) с *концентрированной* серной кислотой:**



$$Cu + 2H_2SO_{4(конц)} = CuSO_4 + SO_2\uparrow + 2H_2O.$$

Также для получения диоксида серы используют обжиг сульфидных минералов, например, *сульфида* цинка (цинковая обманка) или *дисульфида* железа (называемого также *пиритом* или *железным колчеданом*):



$$2ZnS + 3O_2 = 2ZnO + 2SO_2\uparrow,$$
$$4FeS_2 + 11O_2 = 2Fe_2O_3 + 8SO_2\uparrow.$$

SO_2 можно получить по обменной реакции между солями сернистой кислоты и сильной неокисляющей кислотой:



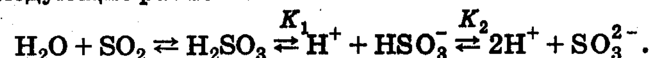
$$Na_2SO_3 + 2HCl = 2NaCl + SO_2\uparrow + H_2O.$$

Оксид серы (IV) хорошо растворяется в воде (40 объемов в 1 объеме воды при 20 °С); при этом, кроме «физического» растворения, происходит и химическая реакция с водой с образованием слабой малоустойчивой *сернистой* кислоты:



$$SO_2 + H_2O \leftrightarrows H_2SO_3 \leftrightarrows SO_2 + H_2O.$$

В водном растворе сернистой кислоты существуют следующие равновесия:



$$H_2O + SO_2 \rightleftarrows H_2SO_3 \overset{K_1}{\rightleftarrows} H^+ + HSO_3^- \overset{K_2}{\rightleftarrows} 2H^+ + SO_3^{2-}.$$

Константа диссоциации H_2SO_3 по первой ступени равна $K_1 = 1{,}6 \cdot 10^{-2}$, по второй — $K_2 = 6{,}3 \cdot 10^{-8}$.

Из-за сильного различия в величинах ступенчатых констант диссоциации сернистая кислота образует два вида солей: средние — *сульфиты* и кислые — *гидросульфиты*.

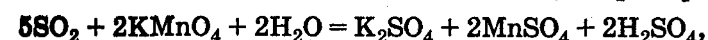
Химические реакции, характерные для SO_2, сернистой кислоты и ее солей, можно разделить на две группы:

1. **Реакции, протекающие без изменения степени окисления**, например:



$$Ca(OH)_2 + SO_2 = CaSO_3\downarrow + H_2O.$$

2. **Окислительно-восстановительные реакции, в которых производные S (IV) могут проявлять свойства как окислителя**, так и восстановителя, например:



$$5SO_2 + 2KMnO_4 + 2H_2O = K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 2H_2SO_4,$$



$$Na_2SO_3 + Cl_2 + H_2O = Na_2SO_4 + 2HCl.$$

В этих реакциях SO_2 и Na_2SO_3 проявляют свойства **восстановителей.**

Примеры реакций, где SO_2 — **окислитель**, — реакции Вакенродера и восстановления углем:



$$SO_2 + C = S + CO_2 \text{ (при нагревании).}$$

В ряду SO_2–SeO_2–TeO_2 происходит ослабление кислотных свойств, растворимость оксидов в воде падает. Наиболее сильные окислительные свойства в этом ряду проявляют соединения Se (IV). Очень показательной в этом смысле является реакция взаимодействия оксидов (IV) серы и селена в водном растворе:



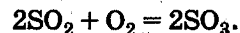
$$SeO_2 + 2SO_2 + 2H_2O = Se\downarrow + 2H_2SO_4.$$

В этой реакции оксид селена является окислителем, а SO_2 — восстановителем.

§ 11.6. Оксид серы (VI). Серная кислота. Сульфаты

Оксид серы (VI) SO_3 — *ангидрид серной кислоты* — при комнатной температуре представляет собой бесцветную жидкость, которая затвердевает уже при 17 °C, $t_{кип}$ = 44,8 °C. Твердый SO_3 существует в виде трех модификаций.

SO_3 получают окислением SO_2 *только в присутствии катализатора* (мелкораздробленная Pt или V_2O_5) и *высоком давлении*:



$$2SO_2 + O_2 = 2SO_3.$$

Данная реакция очень похожа на реакцию синтеза аммиака, она является экзотермической, но понижать температуру нецелесообразно, так как при низких температурах сильно падает скорость протекания реакции. На практике этот процесс проводят при температуре 400—450 °C. Для смещения равновесия вправо повышают давление.

В лаборатории для получения SO_3 проводят термическое разложение сульфатов:



$$Fe_2(SO_4)_3 \xrightarrow{t} Fe_2O_3 + 3SO_3\uparrow.$$

Оксид серы (VI) — очень гигроскопическое вещество, при его растворении в воде образуется серная кислота (маслянистая жидкость с $t_{пл}$ = 10,3 °C, $t_{кип}$ = 296 °C):



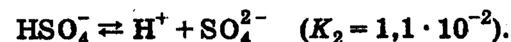
$$SO_3 + H_2O = H_2SO_4.$$

При растворении SO_3 в воде из-за выделения большого количества тепла образуется дым-аэрозоль, поэтому на практике используют растворение SO_3 в 100%-ной серной кислоте. Раствор SO_3 в такой кислоте называется *олеумом*.

Серная кислота — сильная двухосновная кислота. В воде она диссоциирует ступенчато, образуя *гидросульфат-* и *сульфат-*ионы:



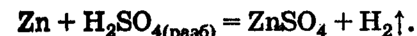
$$H_2SO_4 \rightleftarrows H^+ + HSO_4^- \quad (K_1 = 1 \cdot 10^3),$$



$$HSO_4^- \rightleftarrows H^+ + SO_4^{2-} \quad (K_2 = 1,1 \cdot 10^{-2}).$$

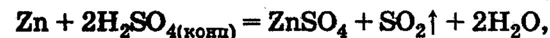
Окислительные свойства серной кислоты очень зависят от ее концентрации и типа металла, с которым она взаимодействует.

Разбавленная **серная кислота окисляет только металлы, стоящие в ряду активности до водорода, за счет ионов H^+:**



$$Zn + H_2SO_{4(разб)} = ZnSO_4 + H_2\uparrow.$$

При взаимодействии *концентрированной* серной кислоты с различными металлами и со многими неметаллами происходит ее восстановление до SO_2:



$$Zn + 2H_2SO_{4(конц)} = ZnSO_4 + SO_2\uparrow + 2H_2O,$$



$$2Ag + 2H_2SO_4 = Ag_2SO_4 + SO_2\uparrow + 2H_2O,$$

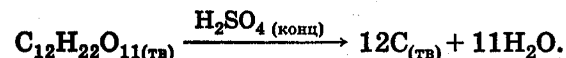


$$2P + 5H_2SO_4 = 2H_3PO_4 + 5SO_2\uparrow + 2H_2O.$$

Необходимо помнить, что при разбавлении серной кислоты водой выделяется большое количество теплоты. Поэтому для разбавления серной кислоты надо наливать кислоту в воду, а не наоборот.

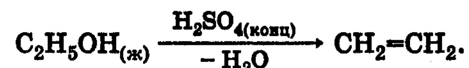
Для концентрированной серной кислоты очень характерны *дегидратирующие* свойства, т. е. способность поглощать влагу. При этом она может поглощать не только несвязанную воду, но и удалять ее из сложных химических соединений, например, из уг-

леводов и спиртов. Так, концентрированная серная кислота обугливает бумагу и сахарозу:



$$C_{12}H_{22}O_{11(тв)} \xrightarrow{H_2SO_{4\,(конц)}} 12C_{(тв)} + 11H_2O.$$

Этанол при нагревании с серной кислотой превращается в этилен:

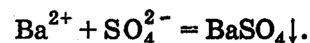


$$C_2H_5OH_{(ж)} \xrightarrow[-H_2O]{H_2SO_{4(конц)}} CH_2{=}CH_2.$$

Получение и применение H_2SO_4. Основным способом получения серной кислоты является *контактный* метод. Он состоит из трех этапов: 1) получение SO_2 сжиганием серы или обжигом сульфидных руд; 2) каталитическое окисление SO_2 до SO_3; 3) поглощение SO_3 96%-ной серной кислотой с образованием 100%-ной кислоты. Для получения олеума SO_3 растворяют в 100%-ной серной кислоте.

Серная кислота широко используется в химической промышленности для производства синтетических моющих средств, пластмасс. Она применяется в производстве удобрений и лекарственных препаратов.

Соли серной кислоты. Серная кислота, как все кислоты, реагирует с основаниями и оксидами с образованием сульфатов или гидросульфатов. Наименьшей растворимостью обладает *сульфат бария*, поэтому его образование в виде белого осадка используют как *качественную* реакцию на сульфат-ион:



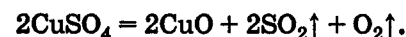
$$Ba^{2+} + SO_4^{2-} = BaSO_4\downarrow.$$

Как правило, все гидросульфаты хорошо растворимы в воде.

Термическая устойчивость сульфатов зависит от типа металла.

Сульфаты *щелочных металлов* плавятся без разложения.

При разложении сульфатов *металлов средней активности* образуются соответствующие оксиды:



$$2CuSO_4 = 2CuO + 2SO_2\uparrow + O_2\uparrow.$$

При разложении сульфата *переходного металла* в низкой степени окисления образуется оксид, в котором металл проявляет более высокую степень окисления:



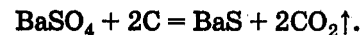
$$4FeSO_4 = 2Fe_2O_3 + 4SO_2\uparrow + O_2\uparrow.$$

Сульфаты наиболее *тяжелых металлов* (Ag, Hg) разлагаются до соответствующего металла:



$$Ag_2SO_4 = 2Ag\downarrow + SO_2\uparrow + O_2\uparrow.$$

Сульфаты металлов при прокаливании с углем восстанавливаются до соответствующих сульфидов:



$$BaSO_4 + 2C = BaS + 2CO_2\uparrow.$$

Для всех элементов подгруппы серы в высших степенях окисления характерны окислительные свойства, но самым сильным окислителем в ряду высших кислот является селеновая кислота (H_2SeO_4).

§ 11.7. Галогениды серы

При взаимодействии серы с фтором и хлором возможно образование галогенидов разного состава (реакции приведены выше). Необходимо отметить,

что только в случае фтора возможно получение высшего галогенида SF_6. Обусловлено это небольшими размерами фтора. Молекула SF_6 имеет форму октаэдра с атомом серы в центре. Это — очень термически и химически устойчивое вещество (не реагирует с водой, кислотами, щелочами). Низкая реакционная способность SF_6 обусловлена валентным и координационным насыщением серы.

Все остальные галогениды серы сильно гидролизуются водой с образованием оксида серы и галогеноводородной кислоты:



$$SF_4 + 2H_2O = SO_2 + 4HF,$$



$$S_2Cl_2 + 2H_2O = SO_2 + H_2S + 2HCl.$$

Глава 12. ПОДГРУППА АЗОТА И ФОСФОРА

§ 12.1. Общая характеристика элементов подгруппы азота и фосфора

В главную подгруппу V группы входят элементы: азот, фосфор, мышьяк, сурьма и висмут. Все элементы имеют электронную конфигурацию внешнего уровня ns^2np^3 и могут проявлять в своих соединениях степени окисления от −3 до +5. Первые представители подгруппы — азот (N) и фосфор (P) — типичные неметаллы, мышьяк (As) начинает проявлять металлические свойства, сурьма (Sb) и висмут (Bi) — типичные металлы. Поэтому V группа Периодической системы является группой, где очень резко изменяются свойства составляющих ее элементов: от типичного неметалла до типичного металла. Химия элементов V группы очень разнообразна и, учитывая необычные свойства элементов, при изучении ее разбивают на две подгруппы — подгруппу азота и подгруппу мышьяка. Основные физические свойства элементов подгруппы азота представлены в табл. 12.1.

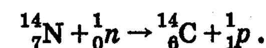
Азот (N_2) был открыт Дж. Пристли в 1774 г. В молекуле азота имеются одна σ- и две π-связи, поэтому ее можно представить следующим образом: N≡N.

Таблица 12.1

Электронное строение и физические свойства элементов подгруппы азота

Атомный №	Название	Радиус атома, нм	π, эВ	ЭО	Степени окисления	ρ, г/см^3	$t_{пл}$, °C	$t_{кип}$, °C
7	Азот (N)	0,074	14,5	3,04	−3, −2, −1, +1, +2, +3, +4, +5	0,88 (ж.)	−210	−196
15	Фосфор (P)	0,110	10,5	2,19	−3, +1, +3, +5	1,82 (белый)	44,2 (белый)	281 (бел.)
33	Мышьяк (As)	0,121	9,8	2,18	−3, +3, +5	5,72	815 (под давл.)	613 (возг.)
51	Сурьма (Sb)	0,141	8,6	2,05	−3, +3, +4, +5	6,69	631	1637
83	Висмут (Bi)	0,152	7,3	2,02	+3, +5	9,79	271	1560

При обычных условиях азот — газ без цвета и запаха. Природный азот состоит из двух изотопов: ^{14}N (99,6%) и ^{15}N (0,4%). Основной изотоп азота играет важную роль в ядерных реакциях, протекающих в атмосфере под воздействием космических лучей:



$$^{14}_{7}N + ^{1}_{0}n \rightarrow ^{14}_{6}C + ^{1}_{1}p.$$

Измеряя радиоактивность образующегося радиоактивного углерода, археологи определяют возраст углеродсодержащих веществ.

Название «азот» в переводе с греческого означает «безжизненный». Оно обусловлено тем, что азот не поддерживает процессы горения и дыхания. Но для всех основных процессов жизнедеятельности растительных и живых организмов азот крайне важен.

Азот — основной компонент воздуха (78% по объему), он входит в состав растений и организмов животных в форме белков, для синтеза которых используются нитраты из почвы. Нитраты образуются в почве из атмосферного азота и аммонийных соединений. Некоторые количества азота и кислорода под воздействием грозовых разрядов способны реагировать с образованием оксидов, которые при растворении в воде образуют разбавленную азотную кислоту, из которой и получаются нитраты, содержащиеся в почве.

Под действием особых бактерий, присутствующих в почве или в узелках корневой системы (клу-

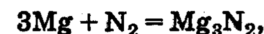
беньках) бобовых растений, атмосферный азот непосредственно превращается в нитраты. Нитраты также вносятся в почву в форме удобрений. Растения через свою корневую систему усваивают нитраты из почвы. После смерти растений и животных их белки разлагаются, образуя соединения аммония, которые при помощи бактерий превращаются в нитраты, остающиеся в почве, и в азот, который возвращается в атмосферу. Так происходит *круговорот азота* в природе.

Для фосфора известен его единственный стабильный изотоп ^{31}P, поэтому фосфор — «элемент-одиночка». Как и азот, фосфор незаменим для всех живых организмов. Он содержится в костных, нервных, мускульных и мозговых тканях, зубной эмали и необходим живым организмам в процессах обмена веществ для накопления энергии.

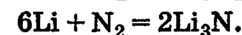
Фосфор был открыт алхимиком Брандом (1668 г.). Для фосфора известен целый ряд аллотропных модификаций. Главные из них — *белый*, *красный* и *черный* фосфор, которые при определенных условиях могут превращаться друг в друга. Все модификации химически активны (особенно белый) и взаимодействуют со многими веществами, поэтому в свободном состоянии в природе фосфор не встречается, а входит в состав минералов типа *апатитов* $3Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaF_2$ и *фосфатов* $Ca_3(PO_4)_2$. Как и в случае азота, круговорот фосфора в природе включает несколько этапов: почва — растения — животные (человек).

§ 12.2. Химические свойства простых веществ

Азот. Образование молекулы азота из атомов сопровождается выделением большого количества энергии (945 кДж/моль), аналогичные величины для кислорода — 494 кДж/моль, для водорода — 435 кДж/моль. Поэтому молекула азота крайне устойчива, и для ее разрушения требуется затрата большого количества энергии. Азот будет реагировать только с теми реагентами, которые при образовании связи с ним выделяют энергию, достаточную для разрыва связи N—N. Примерами таких реакций являются взаимодействие азота с магнием и литием, происходящие при обычных условиях:

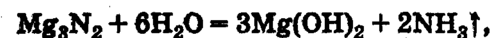


$$3Mg + N_2 = Mg_3N_2,$$



$$6Li + N_2 = 2Li_3N.$$

Для получения *нитридов* других металлов необходимо длительное нагревание. Нитриды разрушаются водой и кислотами с образованием аммиака или солей аммония:



$$Mg_3N_2 + 6H_2O = 3Mg(OH)_2 + 2NH_3\uparrow,$$

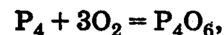
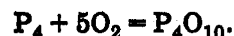


$$AlN + 4HCl = AlCl_3 + NH_4Cl.$$

Для того чтобы азот вступил в химическую реакцию с другими реагентами, необходима активация его молекул нагреванием, облучением или электрическим разрядом. С кислородом азот взаимодействует только при электрическом разряде, образуя оксид азота (II). С водородом реакция идет только при нагревании (хотя процесс и *экзотермический*), очень высоком давлении и обязательно с катализатором (процесс Габера).

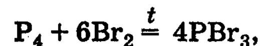
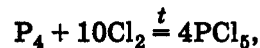
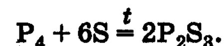
Фосфор. Из трех модификаций фосфора *наиболее активным является белый фосфор*, состоящий из молекул P_4. Красный фосфор — аморфное полимерное неядовитое вещество. Черный фосфор — полимерное вещество с металлическим блеском, полупроводник. Черный и красный фосфор получают из белого.

Белый фосфор — прозрачное, мягкое, очень активное вещество. Он растворим в CS_2, эфире, но не растворим в воде, поэтому его хранят под слоем воды. Уже при комнатной температуре мелкодисперсный белый фосфор самовоспламеняется, образуя в зависимости от соотношения кислорода и фосфора оксиды P_2O_3 или P_2O_5 (точнее, P_4O_6 и P_4O_{10}):


$$P_4 + 3O_2 = P_4O_6,$$

$$P_4 + 5O_2 = P_4O_{10}.$$

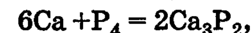
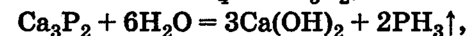
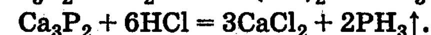
Белый фосфор воспламеняется даже под водой под воздействием струи газообразного кислорода.

Белый фосфор активно реагирует с галогенами, серой (азот с этими элементами непосредственно не реагирует) — при этом образуются PCl_5, PCl_3, PBr_5, PBr_3, P_2S_5, P_2S_3:


$$P_4 + 6Br_2 \overset{t}{=} 4PBr_3,$$

$$P_4 + 10Cl_2 \overset{t}{=} 4PCl_5,$$

$$P_4 + 6S \overset{t}{=} 2P_2S_3.$$

Красный и черный фосфор гораздо менее активен, эти модификации вступают в различные химические реакции при более высоких температурах.

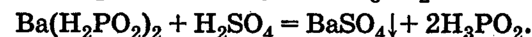
Так же, как и азот, фосфор реагирует с металлами, образуя *фосфиды*, которые, как и нитриды, легко разлагаются водой или кислотами с образованием фосфина (PH_3):


$$6Ca + P_4 = 2Ca_3P_2,$$

$$Ca_3P_2 + 6H_2O = 3Ca(OH)_2 + 2PH_3\uparrow,$$

$$Ca_3P_2 + 6HCl = 3CaCl_2 + 2PH_3\uparrow.$$

Только *белый фосфор* реагирует с горячими растворами щелочей, образуя фосфин и *гипофосфиты*, например $Ba(H_2PO_2)_2$:


$$2P_4 + 3Ba(OH)_2 + 6H_2O = 3Ba(H_2PO_2)_2 + 2PH_3\uparrow.$$

Последняя реакция используется в лаборатории для получения фосфина и *гипофосфитов* (солей *фосфорноватистой* кислоты H_3PO_2), из которых затем по обменной реакции получают H_3PO_2:


$$Ba(H_2PO_2)_2 + H_2SO_4 = BaSO_4\downarrow + 2H_3PO_2.$$

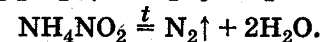
Непосредственно с водородом ни фосфор, ни более тяжелые представители подгруппы практически не взаимодействуют.

§ 12.3. Получение и применение азота и фосфора

Азот. В промышленности азот получают фракционной перегонкой жидкого воздуха.

В лаборатории азот получают разложением солей аммония — дихромата или нитрита:


$$NaNO_2 + NH_4Cl \overset{t}{=} N_2\uparrow + NaCl + 2H_2O,$$

$$(NH_4)_2Cr_2O_7 \overset{t}{=} Cr_2O_3 + N_2\uparrow + 4H_2O,$$

$$NH_4NO_2 \overset{t}{=} N_2\uparrow + 2H_2O.$$

Основное применение азот находит в качестве исходного вещества для получения аммиака; он широко используется в качестве инертной среды в химических и металлургических процессах, жидкий азот используется в медицине.

Фосфор. Белый фосфор получают восстановлением апатита (фосфата кальция) в электрической печи при 1300 °С без доступа воздуха в присутствии SiO_2, который вводят для связывания CaO в легкоплавкий шлак:



$$Ca_3(PO_4)_2 + 3SiO_2 + 5C = 2P + 5CO\uparrow + 3CaSiO_3.$$

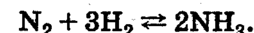
Соединения фосфора используются в фармацевтической промышленности, военной технике, приборостроении.

§ 12.4. Водородные соединения азота и фосфора

Аммиак NH_3 — бесцветный газ с резким запахом (запахом нашатыря); сжижается при −33,4 °С и затвердевает при −77,7 °С. Молекула аммиака представляет собой треугольную пирамиду с атомом азота в вершине. Такое пространственное строение обусловлено тем, что атом азота находится в sp^3-гибридизованном состоянии. Три из четырех гибридных орбиталей азота участвуют в образовании одинарных связей N–H, а четвертая занята неподеленной электронной парой, которая оказывает сильное отталкивающее действие на связь N–H. Угол в молекуле аммиака близок к тетраэдрическому и составляет $\angle HNH = 107{,}3°$. Молекулы аммиака полярны и связаны в жидком состоянии водородными связями, что

обусловливает аномально высокие температуры плавления и кипения. Молекулы NH_3 очень хорошо растворимы в воде (700 объемов NH_3 в одном объеме H_2O).

В **промышленности** аммиак получают непосредственно из водорода и азота по методу Габера:



$$N_2 + 3H_2 \rightleftarrows 2NH_3.$$

Для смещения равновесия в сторону образования аммиака используется давление 1000 атм, металлическое высокодисперсное железо в качестве катализатора и температура 400—500 °С, позволяющая ускорить достижение равновесия.

В **лаборатории** аммиак обычно получают, нагревая смесь хлорида аммония и гидроксида кальция:



$$2NH_4Cl + Ca(OH)_2 \rightarrow CaCl_2 + 2H_2O + 2NH_3\uparrow.$$

Реакция солей аммония со щелочами, сопровождающаяся выделением аммиака, является *качественной реакцией на обнаружение ионов аммония.*

Раствор аммиака в воде имеет щелочную реакцию из-за возникновения следующего равновесия:



$$NH_3 + H_2O \rightleftarrows NH_4OH \rightleftarrows NH_4^+ + OH^-.$$

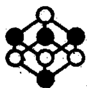
Водный раствор аммиака — слабое основание, его константа диссоциации $1{,}8 \cdot 10^{-5}$.

Аммиак проявляет только **восстановительные** свойства, так как содержит азот в отрицательной степени окисления.

В отсутствие катализатора при окислении аммиака кислородом образуется азот:



$$4NH_3 + 3O_2 = 2N_2 + 6H_2O.$$



В присутствии катализатора аммиак окисляется до оксида азота NO:



$$4NH_3 + 5O_2 = 4NO + 6H_2O.$$

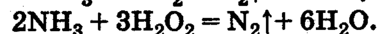
При нагревании аммиака с оксидами тяжелых металлов, галогенами, пероксидом водорода образуется молекулярный азот:



$$3CuO + 2NH_3 = 3Cu + N_2\uparrow + 3H_2O,$$



$$2NH_3 + 3Br_2 = N_2\uparrow + 6HBr,$$



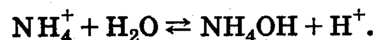
$$2NH_3 + 3H_2O_2 = N_2\uparrow + 6H_2O.$$

Жидкий аммиак обладает всеми свойствами полярных растворителей, он растворяет многие соли и металлы. Так, при растворении в жидком аммиаке металлического натрия наблюдается образование ярко-синего раствора, содержащего сольватированные ионы натрия и сольватированные электроны. Кроме чисто физического растворения натрия, происходит его химическое взаимодействие с аммиаком:



$$2NH_3 + 2Na = 2NaNH_2 + H_2\uparrow.$$

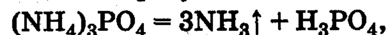
Соли аммония образуются при взаимодействии аммиака с кислотами. Все соли аммония хорошо растворимы в воде и при этом *гидролизуются* с образованием кислой среды:



$$NH_4^+ + H_2O \rightleftarrows NH_4OH + H^+.$$

Термическая устойчивость солей аммония. Соли аммония термически неустойчивы и при нагревании разлагаются.

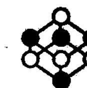
Если соль образована *кислотой-неокислителем*, то при разложении образуются аммиак и кислота:



$$(NH_4)_3PO_4 = 3NH_3\uparrow + H_3PO_4,$$



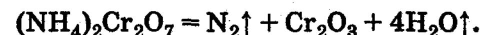
$$NH_4HCO_3 = NH_3\uparrow + H_2O\uparrow + CO_2\uparrow.$$



Если соль образована *кислотой-окислителем*, то при термическом разложении происходит окислительно-восстановительная реакция:



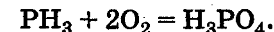
$$NH_4NO_3 = N_2O\uparrow + 2H_2O\uparrow,$$



$$(NH_4)_2Cr_2O_7 = N_2\uparrow + Cr_2O_3 + 4H_2O\uparrow.$$

Применение. Аммиак находит большое применение в производстве азотной кислоты и азотных удобрений: нитрата аммония NH_4NO_3, карбамида (мочевины) $(NH_2)_2CO$, аммофоса (смеси гидро- и дигидрофосфатов аммония $(NH_4)_2HPO_4$ и $NH_4H_2PO_4$).

Фосфин (PH_3) (гидрид фосфора) сильно отличается по своим свойствам от аммиака. Длина связи P–H значительно больше, чем длина связи N–H. Из-за значительного различия в энергиях *s*- и *p*-орбиталей для фосфина не характерна sp^3-гибридизация, поэтому углы между связями P–H близки к прямому — 93,5°. Такое строение фосфина затрудняет образование донорно-акцепторных связей и существование иона фосфония, так как это потребовало бы существенной структурной перестройки для получения тетраэдрического валентного угла. По сравнению с аммиаком, фосфин — чрезвычайно ядовитый газ, это менее устойчивое соединение и более сильный восстановитель, $t_{пл} = -134$ °C, $t_{кип} = -88$ °C. На воздухе фосфин самопроизвольно воспламеняется, образуя фосфорную кислоту:



$$PH_3 + 2O_2 = H_3PO_4.$$

В отличие от аммиака PH_3 не склонен к образованию водородных связей и практически не растворяется в воде (0,3 объема на один объем H_2O).

Соли фосфония образуются при взаимодействии фосфина с наиболее сильными кислотами (HI, $HClO_4$) в отсутствие воды:



$$PH_3 + HClO_4 = PH_4ClO_4.$$

Все известные соли фосфония крайне неустойчивы и распадаются на исходные вещества при температурах, близких к комнатным.

В ряду NH_3–PH_3–AsH_3–SbH_3–BiH_3 восстановительные свойства водородных соединений RH_3 усиливаются, а устойчивость и донорные свойства молекул уменьшаются.

Водородное соединение мышьяка используется в криминалистике (метод Марша). Вещество, содержащее мышьяк в любой химической форме, помещают в раствор, содержащий цинк и кислоту, при этом происходит следующая реакция:



$$As_2O_3 + 6Zn + 6H_2SO_4 = 2AsH_3\uparrow + 6ZnSO_4 + 3H_2O.$$

Пары образовавшегося арсина AsH_3 пропускают через нагретую стеклянную трубку, при нагревании арсин разлагается, и горячая часть трубки покрывается блестящим налетом мышьяка (мышьяковым «зеркалом»).

§ 12.5. Галогениды фосфора

В отличие от азота фосфор непосредственно взаимодействует с галогенами, что свидетельствует о гораздо более сильных восстановительных свойствах фосфора. Он образует два хлорида: *трихлорид* PCl_3 и *пентахлорид* PCl_5.

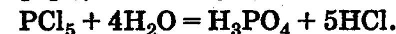
Получение. Хлориды фосфора получают, пропуская хлор над поверхностью белого фосфора и варьируя соотношение между хлором и фосфором. Во время реакции фосфор горит бледно-зеленым пламенем, образующийся хлорид PCl_3 конденсируется в виде бесцветной жидкости, а хлорид PCl_5 — в виде бледно-желтого твердого вещества.

Свойства. Трихлорид фосфора гидролизуется водой с образованием фосфористой кислоты и хлороводорода:



$$PCl_3 + 3H_2O = H_3PO_3 + 3HCl.$$

Пентахлорид фосфора при нагревании диссоциирует на трихлорид фосфора и хлор. Как и трихлорид, пентахлорид фосфора бурно реагирует с водой, образуя фосфорную кислоту:



$$PCl_5 + 4H_2O = H_3PO_4 + 5HCl.$$

Основное применение галогенидов фосфора основано на их использовании в качестве хлорирующих реагентов в органической химии.

§ 12.6. Оксиды азота и фосфора

Оксиды азота. Общая характеристика

Кислородные соединения азота сильно различаются по своим химическим и физическим свойствам. Степень окисления азота в них изменяется от +1 до +5. Среди оксидов азота есть бесцветные (N_2O и NO) и бурый (NO_2) газы, синяя жидкость (N_2O_3) и кристаллы (N_2O_5). Но есть и сходство в кислородных соединениях: поскольку они образованы высокоотрицатель-

ными атомами кислорода и азота, то связи в них ковалентные, и, следовательно, у них довольно низкие температуры плавления и кипения. Все эти оксиды являются довольно реакционноспособными, и очень часто одним из продуктов, в который превращается оксид, является азот, обладающий высокой химической стабильностью.

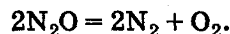
Оксид азота (I) N_2O — **«веселящий газ»**. Это название связано с тем, что оксид является наркотическим средством, и вдыхание его в небольших дозах вызывает конвульсивный смех.

Молекула N_2O — линейная, ее структурная формула N=N=O.

Оксид N_2O — бесцветный газ со сладковатым вкусом, плохо растворим в воде, но хорошо растворяется в этиловом спирте, $t_{пл} = -91$ °C, $t_{кип} = -88{,}5$ °C.

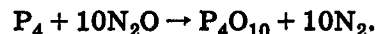
Получают N_2O термическим разложением нитрата аммония при 250 °C или при взаимодействии металлов с очень разбавленной азотной кислотой.

Оксид азота (I) — крайне неустойчивое соединение, при нагревании оно разлагается:



$$2N_2O = 2N_2 + O_2.$$

При повышенной температуре N_2O — сильный окислитель, в его атмосфере горит сера, фосфор, и загорается лучина



$$P_4 + 10N_2O \rightarrow P_4O_{10} + 10N_2.$$

Оксид азота (II) NO — бесцветный газ, плохо растворим в воде, $t_{пл} = -164$ °C, $t_{кип} = -152$ °C. Молекула NO имеет необычную структуру N=O· и является радикалом за счет неспаренного электрона.

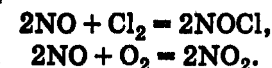
В **промышленности** оксид NO получают каталитическим окислением аммиака.

В **лаборатории** NO получают действием азотной кислоты средней концентрации на различные металлы:



$$3Cu + 8HNO_{3(разб)} = 3Cu(NO_3)_2 + 2NO\uparrow + 4H_2O.$$

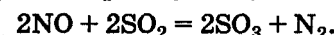
NO — *восстановитель*. Очень важным химическим свойством NO является способность окисляться галогенами и присоединять кислород с образованием бурого газа NO_2:



$$2NO + Cl_2 = 2NOCl,$$
$$2NO + O_2 = 2NO_2.$$

Последнюю реакцию можно использовать для обнаружения NO.

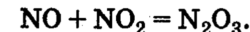
NO — *окислитель*. В атмосфере NO горит красный фосфор (но не горит лучина) и окисляется SO_2:



$$2NO + 2SO_2 = 2SO_3 + N_2.$$

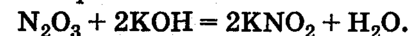
Оксид азота (III) N_2O_3 при низких температурах представляет собой темно-синюю жидкость ($t_{пл} = -102$ °C, $t_{кип} = 3{,}5$ °C), которая разлагается выше температуры кипения на NO и NO_2.

Получают N_2O_3 охлаждением газообразной смеси NO и NO_2:



$$NO + NO_2 = N_2O_3.$$

В отличие от N_2O и NO оксид N_2O_3 реагирует с водой и щелочами, образуя азотистую кислоту HNO_2 или ее соли *нитриты*:



$$N_2O_3 + 2KOH = 2KNO_2 + H_2O.$$

Диоксид азота NO_2 — один из наиболее важных оксидов азота, являющийся промежуточным про-

дуктом при синтезе азотной кислоты. Молекула NO_2 имеет угловую форму, $\angle ONO = 132°$. NO_2 — бурый газ (иногда называемый *«лисий хвост»*) с характерным запахом, очень ядовит, $t_{пл} = -11,2$ °C, $t_{кип} = 2$ °C. Как и NO, оксид NO_2 является «нечетной» молекулой, имеющей неспаренный электрон. Поэтому при охлаждении NO_2 димеризуется с образованием бесцветных кристаллов N_2O_4:



$$2NO_2 \rightleftarrows N_2O_4.$$

Основной лабораторный способ получения NO_2 заключается во взаимодействии концентрированной азотной кислоты с тяжелыми металлами:



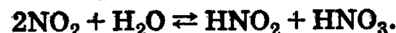
$$Cu + 4HNO_{3(конц)} = Cu(NO_3)_2 + 2NO_2\uparrow + 2H_2O.$$

Особо чистый оксид NO_2 получают при термическом разложении нитратов меди и свинца:



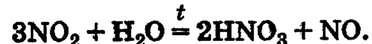
$$2Pb(NO_3)_2 \overset{t}{=} 2PbO + 4NO_2\uparrow + O_2\uparrow.$$

Реакции с водой и щелочами. При растворении в воде *на холоде* NO_2 обратимо *диспропорционирует*:



$$2NO_2 + H_2O \rightleftarrows HNO_2 + HNO_3.$$

Образующаяся азотистая кислота неустойчива, поэтому *при нагревании* происходит ее разложение:



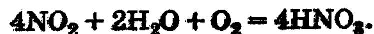
$$3NO_2 + H_2O \overset{t}{=} 2HNO_3 + NO.$$

Диоксид азота диспропорционирует и при взаимодействии с растворами щелочей:



$$2NO_2 + 2NaOH = NaNO_3 + NaNO_2 + H_2O.$$

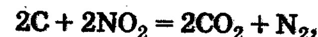
При растворении NO_2 в воде в присутствии кислорода получается только азотная кислота:



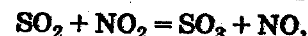
$$4NO_2 + 2H_2O + O_2 = 4HNO_3.$$

Последняя реакция используется при получении азотной кислоты.

NO_2 — *окислитель*, в его парах окисляются многие вещества:



$$2C + 2NO_2 = 2CO_2 + N_2,$$



$$SO_2 + NO_2 = SO_3 + NO,$$



$$2P + 5NO_2 = P_2O_5 + 5NO.$$

Оксид азота (V) N_2O_5 — белое, кристаллическое, взрывчатое, гигроскопичное вещество. Обычно оксид N_2O_5 получают дегидратацией азотной кислоты оксидом фосфора:



$$2HNO_3 + P_2O_5 = 2HPO_3 + N_2O_5.$$

Иногда для получения N_2O_5 используют окисление озоном оксида NO_2:



$$2NO_2 + O_3 = N_2O_5 + O_2.$$

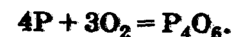
Основная реакция оксида N_2O_5 — образование азотной кислоты при взаимодействии с водой:



$$N_2O_5 + H_2O = 2HNO_3.$$

Оксиды фосфора

Оксид фосфора (III) P_2O_3. При медленном окислении белого фосфора кислородом образуются белые кристаллы *фосфористого ангидрида* или оксида фосфора (III) P_2O_3, $t_{пл} = 24$ °C, $t_{кип} = 175$ °C. В парах это вещество состоит из молекул P_4O_6:



$$4P + 3O_2 = P_4O_6.$$

Оксид фосфора является типичным кислотным оксидом, при взаимодействии которого с холодной водой образуется соответствующая *фосфористая* кислота:



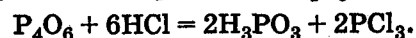
$$P_4O_6 + 6H_2O = 4H_3PO_3.$$

Взаимодействие P_4O_6 с горячей водой приводит к диспропорционированию:



$$P_4O_6 + 6H_2O = PH_3 + 3H_3PO_4.$$

Газообразный HCl разлагает P_4O_6:



$$P_4O_6 + 6HCl = 2H_3PO_3 + 2PCl_3.$$

При взаимодействии с кислородом P_2O_3 проявляет **восстановительные** свойства:

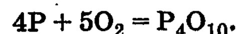


$$P_2O_3 + O_2 = P_2O_5.$$

Оксид фосфора (V) P_2O_5. Наиболее стабильным оксидом фосфора является оксид P_2O_5. Истинный состав молекул оксида соответствует формуле P_4O_{10}.

P_4O_{10} представляет собой твердое белое, очень гигроскопичное вещество, $t_{пл} = 569$ °C, $t_{кип} = 591$ °C.

Получают оксид фосфора (V) при сжигании фосфора в избытке кислорода:

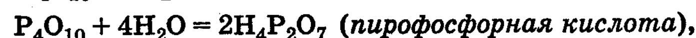


$$4P + 5O_2 = P_4O_{10}.$$

Оксид P_4O_{10} очень активно взаимодействует с водой, при этом возможно образование различных фосфорных кислот:



$P_4O_{10} + 2H_2O = 4HPO_3$ (*метафосфорная кислота*),

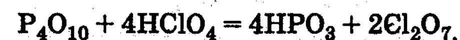


$P_4O_{10} + 4H_2O = 2H_4P_2O_7$ (*пирофосфорная кислота*),

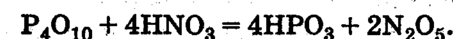


$P_4O_{10} + 6H_2O = 4H_3PO_4$ (*ортофосфорная кислота*).

Благодаря большому сродству к воде, P_4O_{10} используется как водоотнимающее средство для получения высших оксидов из соответствующих кислот:



$$P_4O_{10} + 4HClO_4 = 4HPO_3 + 2Cl_2O_7,$$



$$P_4O_{10} + 4HNO_3 = 4HPO_3 + 2N_2O_5.$$

Оксид P_4O_{10} является типичным кислотным оксидом, поэтому он активно взаимодействует с оксидами и основаниями с образованием соответствующих солей:



$$P_4O_{10} + 6CaO = 2Ca_3(PO_4)_2,$$



$$P_4O_{10} + 12KOH = 4K_3PO_4 + 6H_2O.$$

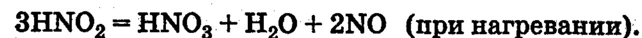
§ 12.7. Кислородсодержащие кислоты азота и их соли

Азотистая кислота (HNO_2) — неустойчивая, слабая. Она существует только в водных растворах, в которых возможен распад азотистой кислоты по нескольким механизмам:



$$2HNO_2 \rightleftarrows NO + NO_2 + H_2O$$

или



$$3HNO_2 = HNO_3 + H_2O + 2NO \text{ (при нагревании).}$$

Получение. Для получения азотистой кислоты используют обменные реакции нитритов с кислотами:

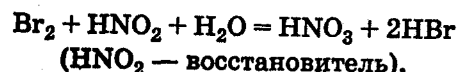


$$KNO_2 + H_2SO_{4(разб)} = KHSO_4 + HNO_2 \text{ (охлаждение),}$$

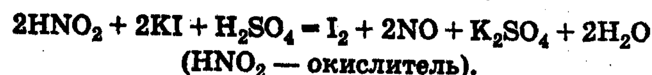


$$AgNO_2 + HCl = HNO_2 + AgCl\downarrow.$$

Свойства. Азотистая кислота — очень активное вещество, проявляющее свойства как окислителя, так и восстановителя:



$$Br_2 + HNO_2 + H_2O = HNO_3 + 2HBr$$
(HNO_2 — восстановитель),



$$2HNO_2 + 2KI + H_2SO_4 = I_2 + 2NO + K_2SO_4 + 2H_2O$$
(HNO_2 — окислитель).

Соли азотистой кислоты — *нитриты* — в отличие от самой кислоты устойчивы даже при нагревании. Исключением является кристаллический нитрит *аммония*, который при нагревании разлагается на свободный азот и воду.

Получение нитритов проводят по следующим реакциям:



$$2NaOH + NO_2 + NO = 2NaNO_2 + H_2O,$$



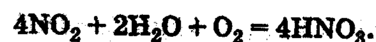
$$KNO_3 + Pb = KNO_2 + PbO.$$

Азотная кислота (HNO_3) — наиболее широко используемое кислородное соединение азота. В чистом виде азотная кислота — бесцветная жидкость с резким удушливым запахом, неограниченно смешивающаяся с водой, $t_{пл} = -41{,}6$ °С, $t_{кип} = 82{,}6$ °С. Обычно азотная кислота окрашена в бурый цвет из-за частичного разложения и выделения NO_2:



$$4HNO_3 = 4NO_2 + 2H_2O + O_2.$$

В промышленности азотную кислоту получают растворением NO_2 в воде в присутствии кислорода:



$$4NO_2 + 2H_2O + O_2 = 4HNO_3.$$

В лаборатории для синтеза азотной кислоты используют обменную реакцию природной селитры с концентрированной серной кислотой:



$$NaNO_{3(тв)} + H_2SO_{4(конц)} = NaHSO_4 + HNO_3\uparrow.$$

Азотная кислота (HNO_3) — очень сильная кислота, поэтому она вступает во все реакции, характерные для кислот:



$$BaO + 2HNO_3 = Ba(NO_3)_2 + H_2O,$$

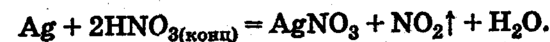


$$KOH + HNO_3 = KNO_3 + H_2O.$$

Окислительные свойства HNO_3. Главное свойство азотной кислоты — ее ярко выраженная *окислительная способность*. Нитрат-ион NO_3^-, содержащий азот в степени окисления +5, в зависимости от условий (концентрации кислоты, природы восстановителя, температуры) может принимать от одного до восьми электронов и превращаться в NO_2, N_2O_3, NO, N_2O, N_2 и NH_4^+, соответственно.

Азотная кислота обладает окислительной способностью при *любой концентрации*, но чем концентрированнее HNO_3, тем меньше она восстанавливается.

Если азотная кислота — *концентрированная*, то продуктом ее восстановления будет NO_2:



$$Ag + 2HNO_{3(конц)} = AgNO_3 + NO_2\uparrow + H_2O.$$

Если HNO_3 — *разбавленная*, то продукт ее восстановления определяется степенью разбавления азотной кислоты:

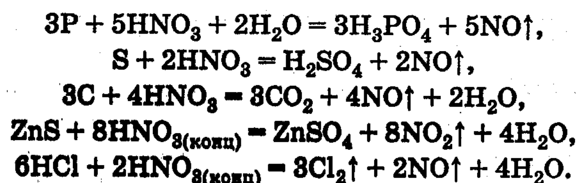


$$3Ag + 4HNO_{3(разб)} = 3AgNO_3 + NO\uparrow + 2H_2O.$$

Азотная кислота взаимодействует почти со всеми металлами за исключением Au, Pt, W.

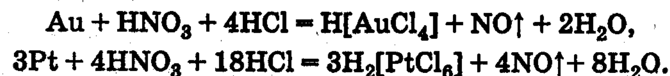
Концентрированная HNO_3 не реагирует при обычных условиях с Fe, Al и Cr из-за образования на поверхности металла плотной оксидной пленки, препятствующей взаимодействию с азотной кислотой. Однако при сильном нагревании HNO_3 взаимодействует и с этими металлами с выделением NO_2.

Кроме металлов, азотная кислота реагирует со многими неметаллами и сложными веществами, восстанавливаясь до NO или NO_2 в зависимости от условий проведения реакции:



$$3P + 5HNO_3 + 2H_2O = 3H_3PO_4 + 5NO\uparrow,$$
$$S + 2HNO_3 = H_2SO_4 + 2NO\uparrow,$$
$$3C + 4HNO_3 = 3CO_2 + 4NO\uparrow + 2H_2O,$$
$$ZnS + 8HNO_{3(конц)} = ZnSO_4 + 8NO_2\uparrow + 4H_2O,$$
$$6HCl + 2HNO_{3(конц)} = 3Cl_2\uparrow + 2NO\uparrow + 4H_2O.$$

Царская водка. Окислительные свойства азотной кислоты настолько сильны, что с ее помощью можно растворять даже золото, платину и металлы платиновой группы, но в отсутствие соляной кислоты эти реакции идут очень медленно. Поэтому для растворения этих металлов готовят царскую водку — смесь из одного объема концентрированной HNO_3 и трех объемов концентрированной соляной кислоты:



$$Au + HNO_3 + 4HCl = H[AuCl_4] + NO\uparrow + 2H_2O,$$
$$3Pt + 4HNO_3 + 18HCl = 3H_2[PtCl_6] + 4NO\uparrow + 8H_2O.$$

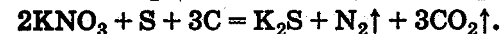
Необходимость использования HCl обусловлена тем, что концентрированная HNO_3 окисляет HCl с об-

разованием хлора, который в момент выделения является очень сильным окислителем и образует устойчивые хлоридные комплексы металлов.

При сравнении химических свойств азотистой и азотной кислот соблюдается следующая закономерность: несмотря на то, что степень окисления азота в азотистой кислоте +3, HNO_2 является более сильным окислителем, чем HNO_3 (если сравнивать разбавленные растворы одинаковой концентрации ~0,1 н). **Причина большей окислительной активности азотистой кислоты заключается в ее термической нестабильности и менее плотной экранировке атома азота кислородами по сравнению с нитрат-ионом.**

Нитраты. Соли азотной кислоты (*селитры*), как правило, хорошо растворимы в воде. Водные растворы этих солей не обладают окислительными свойствами в отличие от расплавов, которые являются сильными окислителями.

При сплавлении смеси калиевой селитры, серы и угля (*черного пороха*) наблюдается очень сильная вспышка за счет протекания следующего процесса:



$$2KNO_3 + S + 3C = K_2S + N_2\uparrow + 3CO_2\uparrow.$$

Выделение большого количества энергии при взрыве связано в основном с образованием крайне стабильной молекулы N_2.

Разложение нитратов. В зависимости от катиона соли разложение нитратов происходит по-разному, можно выделить четыре основные группы солей.

Первую группу составляют нитраты *щелочных металлов* (кроме лития), разлагающиеся при нагревании на соответствующий нитрит и кислород:



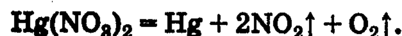
$$2KNO_3 = 2KNO_2 + O_2\uparrow.$$

Во *вторую* группу входит *большинство* нитратов (от щелочно-земельных металлов до меди включительно и лития), при термическом разложении которых образуются оксид металла, NO_2 и кислород:



$$2Cu(NO_3)_2 = 2CuO + 4NO_2\uparrow + O_2\uparrow.$$

Третью группу составляют нитраты *серебра* и *ртути* ($AgNO_3$ и $Hg(NO_3)_2$), разлагающиеся до свободного металла, NO_2 и кислорода:



$$Hg(NO_3)_2 = Hg + 2NO_2\uparrow + O_2\uparrow.$$

В *четвертую* группу входит *нитрат аммония*:

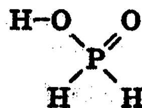


$$NH_4NO_3 = N_2O\uparrow + 2H_2O.$$

Применение азотной кислоты. Азотная кислота необходима для получения удобрений, взрывчатых веществ, красителей.

§ 12.8. Кислородсодержащие кислоты фосфора и их соли

Фосфорноватистая кислота (H_3PO_2) — твердое белое вещество, хорошо растворимое в воде, $t_{пл} = 27$ °C, имеющее следующее строение:



Водный раствор H_3PO_2 — сильная одноосновная кислота.

Для *получения* фосфорноватистой кислоты используют обменные реакции между ее солями *гипофосфитами* и серной кислотой.

При нагревании H_3PO_2 диспропорционирует:



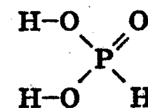
$$2H_3PO_2 = PH_3\uparrow + H_3PO_4.$$

Для фосфорноватистой кислоты и ее солей характерны восстановительные свойства:



$$H_3PO_2 + 2I_2 + 2H_2O = H_3PO_4 + 4HI.$$

Фосфористая кислота (H_3PO_3) — бесцветное кристаллическое вещество, хорошо растворимое в воде, $t_{пл} = 74$ °C, имеющее следующее строение:



Водный раствор H_3PO_3 — двухосновная кислота средней силы.

Фосфористая кислота получается при взаимодействии P_2O_3 с водой или при гидролизе тригалогенидов фосфора:



$$P_2O_3 + 3H_2O = 2H_3PO_3,$$



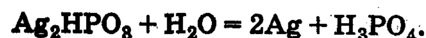
$$PCl_3 + 3H_2O = H_3PO_3 + 3HCl.$$

При нагревании фосфористая кислота, подобно фосфорноватистой, диспропорционирует:



$$4H_3PO_3 = 3HPO_3 + 3H_2O + PH_3\uparrow.$$

При взаимодействии фосфористой кислоты с нитратом серебра образуется *белый* осадок *фосфита* серебра, который при нагревании темнеет из-за образования металлического серебра:



$$Ag_2HPO_3 + H_2O = 2Ag + H_3PO_4.$$

Из приведенной реакции очевидно, что фосфористая кислота и ее соли обладают **восстановительными** свойствами.

Фосфорные кислоты. При взаимодействии высшего оксида фосфора с водой на *холоду* образуется *метафосфорная* кислота состава HPO_3, представляющая собой прозрачную стекловидную массу. При разбавлении метафосфорной кислоты водой образуется *ортофосфорная* кислота состава H_3PO_4:



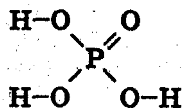
$$HPO_3 + H_2O = H_3PO_4.$$

При нагревании ортофосфорной кислоты до 200—250 °С происходит ее обезвоживание, и образуется *пирофосфорная* кислота $H_4P_2O_7$, при дегидратации которой до 400—500 °С вновь образуется метафосфорная кислота:



$$H_4P_2O_7 = H_2O + 2HPO_3.$$

Ортофосфорная (фосфорная) кислота (H_3PO_4) представляет собой прозрачные кристаллы, расплывающиеся на воздухе, неограниченно растворимые в воде, $t_{пл} = 42$ °С. H_3PO_4 имеет следующее строение:



Водный раствор фосфорной кислоты является трехосновной кислотой средней силы.

Как трехосновная, фосфорная кислота образует три типа солей: *дигидрофосфаты* (NaH_2PO_4), *гидрофосфаты* (Na_2HPO_4) и *фосфаты* (Na_3PO_4). Все дигидрофосфаты растворимы в воде. Из гидрофосфатов и фосфатов в воде растворимы только соли щелочных металлов и аммония. Все растворимые фосфаты гидролизованы, среда растворов — щелочная.

Применение. Фосфорная кислота и ее соли широко используются при производстве минеральных удобрений. Наиболее распространенными среди них является *простой суперфосфат*, *преципитат* и *фосфоритная мука*.

Простой суперфосфат — смесь дигидрофосфата кальция $Ca(H_2PO_4)_2$ и «балласта» $CaSO_4$. Его получают, обрабатывая фосфориты и апатиты серной кислотой. При обработке минеральных фосфатов фосфорной кислотой получают *двойной суперфосфат* $Ca(H_2PO_4)_2$. При гашении фосфорной кислоты известью получают *преципитат* $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$.

Очень важны *комплексные* азотно-фосфорные и азотно-калийно-фосфорные удобрения. Наиболее важными из них являются *аммофос* — смесь $NH_4H_2PO_4$ и $(NH_4)_2HPO_4$, *диаммофос* — $(NH_4)_2HPO_4$ и *нитрофоска* — смеси гидрофосфата аммония и калиевой селитры.

Получение. Для получения фосфорной кислоты используют обменные реакции фосфатов с сильными кислотами или окисление белого фосфора азотной кислотой.

Для распознавания мета-, орто- и пирофосфорных кислот используют осаждение соответствующих серебряных солей. Фосфат $AgPO_3$ и пирофосфат $Ag_4P_2O_7$ серебра — вещества *белого* цвета в отличие от ортофосфата Ag_3PO_4, имеющего *желтый* цвет. Для дополнительного распознавания метафосфорной кислоты или ее солей используют реакцию с белком куриного яйца, поскольку только *метафосфорная* кислота (или подкисленные растворы метафосфатов) свертывают белок.

Глава 13. ПОДГРУППА УГЛЕРОДА И КРЕМНИЯ

§ 13.1. Общая характеристика элементов подгруппы углерода

К элементам главной подгруппы IV группы относятся углерод (C), кремний (Si), германий (Ge), олово (Sn) и свинец (Pb). В ряду C — Si — Ge — Sn — Pb элементы настолько различаются по своей химический природе, что при изучении их свойств целесообразно производить разбиение на две подгруппы: углерод и кремний составляют *подгруппу углерода*, германий, олово, свинец — *подгруппу германия.*

Электронные конфигурации внешнего слоя элементов ns^2np^2, в соединениях они могут проявлять степени окисления от −4 до +4. Как и в пятой группе, наблюдается постепенное изменение свойств элементов: углерод и кремний проявляют свойства типичных неметаллов, для германия характерны промежуточные свойства, а олово и свинец — типичные металлы. С увеличением атомного номера в подгруппе уменьшается электроотрицательность элементов. Для углерода и кремния характерны ковалентные соединения, для олова и свинца — ионные.

Таблица 13.1

Электронное строение элементов подгруппы углерода

Название	Электронная конфигурация	Радиус атома, нм	ПИ, эВ	ЭО	Степень окисления
Углерод (C)	$[He]2s^22p^2$	0,077	11,3	2,55	−4, +2, +4
Кремний (Si)	$[Ne]3s^23p^2$	0,117	8,2	1,90	−4, +2, +4
Германий (Ge)	$[Ar]3d^{10}4s^24p^2$	0,122	7,9	2,01	−4, +2, +4
Олово (Sn)	$[Kr]4d^{10}5s^25p^2$	0,142	7,3	1,96	−4, +2, +4
Свинец (Pb)	$[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^26p^2$	0,154	7,4	2,33	+2, +4

Свойства простых веществ подгруппы углерода

Углерод. В природе углерод существует в виде двух устойчивых изотопов: ^{12}C (98,9%) и ^{13}C (1,1%).

Очень большое значение для определения возраста углеродсодержащих пород имеет радиоактивный β-изотоп углерода ^{14}C. В основе *радиоуглеродного* метода определения возраста лежит определение соотношения долей стабильных и радиоактивного изотопов углерода.

Почти во всех соединениях углерод (кроме оксида углерода (II)) и кремний (кроме оксида SiO) четырехвалентны. Для атомов углерода во многих соединениях характерно образование цепей −C−C−. Для соединений кремния также характерна полимерная структура, но в отличие от углеродсодержащих веществ атомы кремния образуют разветвленные цепи, соединяясь не друг с другом, а через кислород −Si−O−Si−.

Углерод занимает 11-е место по распространенности элементов на Земле. Он входит в состав атмосферы в виде CO_2, из него образованы многие твердые вещества, например: мел, известняк, мрамор (химическая формула которых $CaCO_3$), доломит ($MgCO_3 \cdot CaCO_3$), малахит ($CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$). Углерод входит в состав белков, нуклеиновых кислот, углеводов, веществ, без которых невозможна жизнь живых существ и растений.

Для углерода в виде простого вещества существует несколько форм: *алмаз, графит, карбин* и *аморфный углерод* (древесный уголь, активированный уголь).

Алмаз. Алмаз представляет собой бесцветные прозрачные, сильно преломляющие свет кристаллы плотностью 3,5 г/см³. Строение внешнего электронного уровня углерода в невозбужденном состоянии имеет конфигурацию $2s^22p^2$. При образовании химических связей углерод способен распаривать электроны, находящиеся на *s*-уровне, и принимать конфигурацию $2s^12p^3$. Благодаря наличию четырех неспаренных электронов становится возможной sp^3-гибридизация атома углерода, приводящая к образованию четырех равноценных гибридных орбиталей, угол между которыми равен тетраэдрическому. Такими sp^3-гибридизованными атомами образована структура алмаза. Алмаз — высокопрочное вещество, имеющее уникаль-

ную твердость и отличную преломляющую способность, что является очень важным для создания режущих инструментов и ювелирных украшений.

Графит. Графит представляет собой серую, непрозрачную, жирную на ощупь массу с плотностью 2,2 г/см^3. В графите атомы углерода находятся в sp^2-гибридизованном состоянии, что обусловливает слоистую структуру графита, состоящую из плоских шестиугольников. Расстояния между атомами углерода, находящимися в разных слоях, превосходят расстояния между атомами внутри слоя. Слоистой структурой графита объясняются его электро- и теплопроводность и известные всем «пишущие» свойства. Для превращения алмаза в графит необходимо нагревание в интервале температур 1800—1850 °С без доступа воздуха. Для обратного процесса необходима температура 3000 °С и давление $6 \cdot 10^6$—10^7 кПа.

Карбин представляет собой кристаллический порошок черного цвета с плотностью 1,9 г/см^3. Для получения карбина используют реакцию дегидрирования ацетилена при 1000 °С, в результате которой из *n-молекул* C_2H_2 получается полимер с линейной структурой $-C{\equiv}C-C{\equiv}C-C{\equiv}C-$. В этой модификации атомы углерода находятся в *sp*-гибридизованном состоянии.

Аморфный углерод — самая распространенная модификация углерода. Чаще всего его получают при разложении различных органических веществ. Иногда эту форму называют *древесным* (или *активированным*) углем.

Кремний. После кислорода кремний — самый распространенный элемент в земной коре (27,6% по массе). Он имеет три стабильных изотопа: ^{28}Si (92,97%),

^{29}Si (4,68%) и ^{30}Si (3,05%). В природе кремний находится в виде *кремнезема* — оксида кремния (IV) SiO_2 (иногда его называют *кварц* или *песок*), *силикатов* и *алюмосиликатов*, например: слюда $(KAl_3[Si_3O_{10}](OH,F)_2)$, асбест $((Mg,Fe)_6[Si_4O_{10}](OH)_6)$, тальк $(Mg_3[Si_4O_{10}](OH)_2)$. В зависимости от размеров частиц и содержания примесей в SiO_2 при его восстановлении можно получить различные модификации кремния.

Аморфный **кремний** представляет собой бурый порошок, *кристаллический* — светло-серые, твердые, хрупкие кристаллы, металлического вида. В кристаллической структуре кремний окружен четырьмя атомами, с которыми он связан ковалентно, и находится в состоянии sp^3-гибридизации. Очевидно, кристаллический кремний подобен алмазу.

Таблица 13.2

Физические свойства элементов подгруппы углерода

Атомный номер	Название	ρ, г/см^3	$t_{пл}$, °С	$t_{кип}$, °С
6	Углерод (С)	3,51 (алмаз) 2,26 (графит)	3730 (алмаз)	4830 (алмаз)
14	Кремний (Si)	2,33	1410	2680
32	Германий (Ge)	5,33	937	2830
50	Олово (Sn)	7,29	232	2270
82	Свинец (Pb)	11,3	327	1730

В ряду C — Si — Ge — Sn — Pb наблюдается монотонное изменение свойств от неметаллических к металлическим, уменьшается устойчивость соединений с элементами в высшей степени окисления +4 и возрастает стабильность соединений с низшей степенью окисления +2. Для C, Si и Ge не характерно образование свободных катионов, Sn и Pb легко образуют катионы Sn^{2+} и Pb^{2+}.

Об усилении металлических свойств свидетельствуют изменения кислотно-основных свойств оксидов и гидроксидов элементов в степени окисления +4 при переходе от углерода к свинцу:

CO_2	SiO_2	GeO_2	SnO_2	PbO_2
Кислотные	Слабокислотные	Амфотерные	Амфотерные с преобладанием основных	

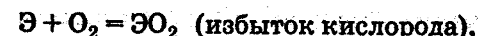
Кислотные свойства соответствующих гидроксидов меняются аналогично.

Для оксидов элементов в степени окисления +2 усиливается основной характер и устойчивость в ряду углерод—свинец.

§ 13.2. Химические свойства углерода и кремния

Углерод и кремний в реакциях с более электроотрицательными элементами (кислородом, галогенами, азотом, серой) проявляют свойства *восстановителей*. При нагревании графита и кремния с избытком кислорода образуются соответствующие высшие

оксиды, а при недостатке кислорода — монооксиды CO и SiO:

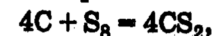


$$Э + O_2 = ЭO_2 \text{ (избыток кислорода),}$$

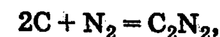


$$2Э + O_2 = 2ЭO \text{ (недостаток кислорода).}$$

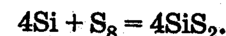
С фтором углерод и кремний реагируют при обычных условиях с образованием тетрафторидов CF_4 и SiF_4, для получения тетрахлоридов CCl_4 и $SiCl_4$ необходимо нагревание реагирующих веществ. Сера и азот вступают в реакции с углеродом и кремнием только при сильном нагревании:



$$4C + S_8 = 4CS_2,$$

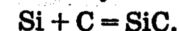


$$2C + N_2 = C_2N_2,$$



$$4Si + S_8 = 4SiS_2.$$

При нагревании смеси кварцевого песка и кокса при температуре около 2000 °C образуется карбид кремния или *карборунд* — тугоплавкое вещество, по твердости близкое к алмазу:

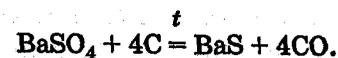


$$Si + C = SiC.$$

Углерод часто используют для восстановления малоактивных металлов из их оксидов и для переводов сульфатов металлов в соответствующие сульфиды:



$$CuO + C = Cu + CO\uparrow,$$

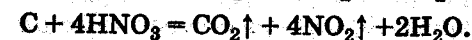


$$BaSO_4 + 4C \overset{t}{=} BaS + 4CO.$$

Реакции с кислотами. К действию обычных кислот углерод и кремний устойчивы. Углерод окисляется концентрированными серной и азотной кислотами:

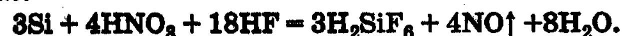


$$C + 2H_2SO_4 = CO_2\uparrow + 2SO_2\uparrow + 2H_2O,$$



$$C + 4HNO_3 = CO_2\uparrow + 4NO_2\uparrow + 2H_2O.$$

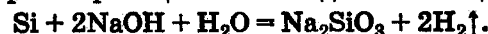
Кремний в концентрированных серной и азотной кислотах *пассивируется* и растворяется лишь в *смеси концентрированных азотной* и *плавиковой кислот*:



$$3Si + 4HNO_3 + 18HF = 3H_2SiF_6 + 4NO\uparrow + 8H_2O.$$

В этой реакции азотная кислота играет роль окислителя, а плавиковая — комплексообразователя.

Реакции со щелочами. Кремний растворяется в водных растворах щелочей с выделением водорода:



$$Si + 2NaOH + H_2O = Na_2SiO_3 + 2H_2\uparrow.$$

Реакции с водой. В обычных условиях кремний с водой не взаимодействует, но при высоких температурах он реагирует с водяным паром:



$$Si + 3H_2O_{(газ)} = H_2SiO_3 + 2H_2\uparrow.$$

***Окислительные* свойства углерода и кремния проявляются в реакциях с активными металлами; при этом образуются соответствующие *карбиды* и *силициды*:**



$$Ca + 2C = CaC_2,$$



$$2Mg + Si = Mg_2Si.$$

Углерод и кремний способны ***диспропорционировать*** при нагревании с оксидами активных металлов, образуя оксиды, карбиды и силициды, соответственно:



$$CaO + 3C = CaC_2 + CO\uparrow,$$



$$2Al_2O_3 + 9C = Al_4C_3 + 6CO\uparrow,$$



$$2MgO + 3Si = Mg_2Si + 2SiO.$$

Применение углерода и кремния в виде простых веществ разнообразно. Алмаз, будучи драгоценным камнем, используется в ювелирной промышленнос-

ти. Из-за своей высокой твердости он также находит применение в качестве абразива и материала для резцов. Графит широко применяется в качестве электродного материала в электрохимии; входит в состав смазывающих материалов; используется в качестве замедлителя нейтронов в ядерных реакторах.

Кремний широко используется в микроэлектронике в качестве полупроводникового материала для микросхем и в металлургии для получения чистых металлов.

§ 13.3. Кислородные соединения углерода и кремния

Оксид углерода (II). Оксид углерода (II) при обычных условиях — газ без цвета и запаха, $t_{пл} = -205$ °C, $t_{кип} = -191,5$ °C. CO — сильно ядовит, горит голубоватым пламенем, легче воздуха, плохо растворим в воде (2,3 объема CO на 100 объемов H_2O при 293 K).

Кроме сжигания углерода в недостатке кислорода, CO можно получать при взаимодействии раскаленного угля с водяным паром ($t = 800$ °C) и с диоксидом углерода ($t = 800$ °C):

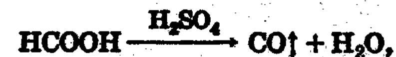


$$C + H_2O \rightarrow CO + H_2,$$

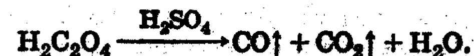


$$CO_2 + C \rightarrow 2CO.$$

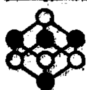
В лаборатории CO получают обезвоживанием муравьиной или щавелевой кислот в присутствии серной кислоты как водоотнимающего средства:



$$HCOOH \xrightarrow{H_2SO_4} CO\uparrow + H_2O,$$



$$H_2C_2O_4 \xrightarrow{H_2SO_4} CO\uparrow + CO_2\uparrow + H_2O.$$



Химические свойства CO. При пропускании оксида углерода CO *в расплав щелочи при высоком давлении* образуется соль муравьиной кислоты:

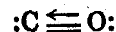


$$CO + KOH = HCOOK.$$

Поэтому можно считать, что CO формально является *ангидридом муравьиной кислоты*, т. е. веществом, которое может получаться при обезвоживании муравьиной кислоты. Это подтверждается при лабораторном получении CO из HCOOH.

Формальность утверждения вызвана тем, что нельзя осуществить обратный процесс получения муравьиной кислоты при гидратации монооксида углерода.

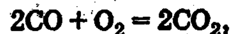
Формальная степень окисления углерода +2 в оксиде CO не отражает строение молекулы оксида, в которой, помимо двойной связи, образованной электронами углерода и кислорода, имеется дополнительная, образованная по донорно-акцепторному механизму за счет неподеленной пары электронов кислорода (изображена стрелкой):



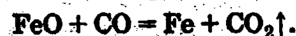
$$:C \leftleftarrows O:$$

Наличие тройной связи объясняет прочность молекулы CO и ее низкую реакционную способность при обычных температурах. В обычных условиях CO *не взаимодействует* с водой, щелочами или кислотами.

При повышенных температурах CO взаимодействует с кислородом и оксидами металлов:



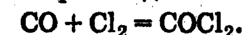
$$2CO + O_2 = 2CO_2,$$



$$FeO + CO = Fe + CO_2\uparrow.$$



При пропускании смеси CO и Cl_2 через слой активированного угля можно получить ядовитый газ *фосген*, вызывающий паралич дыхательных путей:



$$CO + Cl_2 = COCl_2.$$

При нагревании монооксида углерода с водородом при повышенном давлении образуется метиловый спирт:



$$CO + 2H_2 \rightleftarrows CH_3OH.$$

Карбонилы. CO способен взаимодействовать со многими *переходными* металлами с образованием летучих соединений — *карбонилов*:



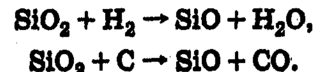
$$Ni + 4CO = Ni(CO)_4.$$

В молекуле CO у атома углерода имеется неподеленная электронная пара, которая обусловливает донорные свойства CO. Ковалентная связь Ni–C в молекуле карбонила никеля образуется по донорно-акцепторному механизму, причем электронная плотность смещается от атома углерода к атому никеля. Увеличение отрицательного заряда на атоме металла компенсируется участием его *d*-электронов в связи, поэтому степень окисления металла в карбониле равна 0.

Свойства карбонилов металлов. Карбонилы металлов растворимы в неполярных растворителях, они летучи, что используется для очистки металлов, поскольку при нагревании карбонилы разлагаются на металл и оксид углерода (II). Для предсказания состава карбонилов металла используют правило *«18 электронов»*. Суть этого правила заключается в следующем: сумма валентных электронов металла и электронов, предоставляемых молекулами CO (по 2 от каждой), должна быть равна 18, т. е. совпадать с чис-

лом внешних электронов инертного газа, которым заканчивается период металла. Металлы с нечетным атомным номером не могут образовать таким путем оболочку инертного газа, поэтому для них характерны полимерные (в основном димерные) карбонилы, например: $[Mn(CO)_5]_2$. В димерных карбонилах возникает связь металл—металл и CO осуществляет мостиковую связь.

Оксид кремния (II). Для получения оксида кремния (II) используют совместное испарение в вакууме смеси SiO_2 и Si, проводимое при температурах 1100—1300 °C. Для восстановления оксида SiO_2 в монооксид SiO можно применять водород или углерод, процессы при этом необходимо вести при температуре 1000 °C:



$$SiO_2 + H_2 \rightarrow SiO + H_2O,$$
$$SiO_2 + C \rightarrow SiO + CO.$$

Оксид кремния SiO представляет собой коричневый порошок, который на воздухе быстро окисляется в диоксид. SiO легко растворяется в щелочах и плавиковой кислоте.

Применение. В основном это соединение используется как пигмент для масляных красок и полирующее вещество.

Оксид углерода (IV). Оксид углерода (IV) (диоксид углерода, углекислый газ, угольный ангидрид) — газ без цвета и запаха, не поддерживающий дыхания и горения, тяжелее воздуха, $t_{пл} = -57$ °C при давлении 5 атм. Он растворим в воде (88 объемов CO_2 в 100 объемах H_2O при 20 °C). При обычных давлениях твердый диоксид углерода переходит в газообразное состояние (*сублимируется*), минуя жидкое состояние.

При обычной температуре под давлением 60 атм — переходит в жидкость. Молекула CO_2 — линейная, с двумя двойными связями O=C=O.

Получение. В *промышленности* используют высокотемпературное разложение мрамора:



$$CaCO_3 \xrightarrow{t} CaO + CO_2\uparrow.$$

В лаборатории для получения больших количеств диоксида углерода на мрамор действуют соляной кислотой:



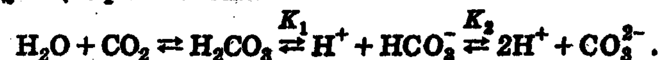
$$CaCO_3 + 2HCl = CaCl_2 + H_2O + CO_2\uparrow.$$

Для обнаружения выделяющегося CO_2 его пропускают через известковую воду, при этом выпадает белый нерастворимый осадок карбоната кальция:



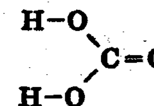
$$Ca(OH)_2 + CO_2 = CaCO_3\downarrow + H_2O.$$

Угольная кислота и ее соли. При растворении CO_2 в воде частично образуется двухосновная угольная кислота H_2CO_3, при этом в растворе существуют следующие равновесия:



$$H_2O + CO_2 \rightleftarrows H_2CO_3 \overset{K_1}{\rightleftarrows} H^+ + HCO_3^- \overset{K_2}{\rightleftarrows} 2H^+ + CO_3^{2-}.$$

При 25 °C $K_1 = 4 \cdot 10^{-7}$, $K_2 = 5 \cdot 10^{-11}$. Угольная кислота — очень слабая и неустойчива в свободном виде. Она имеет следующее строение:



Как двухосновная кислота, она образует средние соли — *карбонаты* и кислые — *гидрокарбонаты*.

При действии на соли угольной кислоты сильных кислот наблюдается выделение газа CO_2, что используется как *качественная реакция* на эти соли:



$$NaHCO_3 + HCl = NaCl + CO_2\uparrow + H_2O,$$



$$BaCO_3 + 2HCl = BaCl_2 + CO_2\uparrow + H_2O.$$

Из всех карбонатов в воде растворимы только карбонаты щелочных металлов (Li_2CO_3 растворим хуже всех) и аммония. Гидрокарбонаты большинства металлов хорошо растворимы в воде.

Под действием избытка оксида углерода (IV) нерастворимые в воде карбонаты превращаются в растворимые гидрокарбонаты:



$$CaCO_3\downarrow + H_2O + CO_2 = Ca(HCO_3)_2.$$

Термическая стабильность. При нагревании гидрокарбонаты распадаются на карбонаты, углекислый газ и воду:



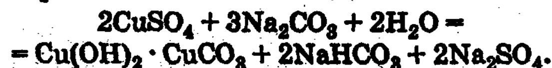
$$2NaHCO_3 = Na_2CO_3 + H_2O + CO_2\uparrow.$$

Все карбонаты, кроме термически стабильных карбонатов щелочных металлов, при нагревании разлагаются на оксид металла и диоксид углерода:



$$CaCO_3 = CaO + CO_2\uparrow.$$

Кроме средних и кислых карбонатов, известны *основные* карбонаты, образуемые металлами, дающими слабые основания, при действии на их соли средними карбонатами:



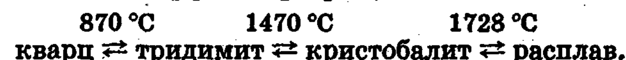
$$2CuSO_4 + 3Na_2CO_3 + 2H_2O =$$
$$= Cu(OH)_2 \cdot CuCO_3 + 2NaHCO_3 + 2Na_2SO_4.$$

$Cu(OH)_2 \cdot CuCO_3$ (основной карбонат меди) известен в природе под названием *малахит*.

Из солей угольной кислоты наибольшее практическое значение имеет сода Na_2CO_3 и ее различные кристаллогидраты: $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ (кристаллическая сода), $Na_2CO_3 \cdot 7H_2O$ и $Na_2CO_3 \cdot H_2O$, поташ K_2CO_3, мел, известняк и мрамор, имеющие состав $CaCO_3$.

Оксид кремния (IV). Оксид кремния, *кремнезем*, SiO_2 — твердое, очень тугоплавкое вещество (температура плавления более 1700 °С), встречается в природе в виде минералов *кварца*, *кристобалита* и *тридимита*.

При обычных температурах устойчивой модификацией является кварц, с ростом температуры наблюдаются полиморфные превращения:



$$\text{кварц} \overset{870\,°C}{\rightleftarrows} \text{тридимит} \overset{1470\,°C}{\rightleftarrows} \text{кристобалит} \overset{1728\,°C}{\rightleftarrows} \text{расплав}.$$

Строение SiO_2. Во всех своих модификациях диоксид кремния *всегда полимерен* $(SiO_2)_n$ и «построен» из тетраэдров $[SiO_4]$, образующих очень прочную *атомную* решетку. Каждый атом кремния в кристаллах $(SiO_2)_n$ тетраэдрически окружен четырьмя атомами кислорода, каждый из которых является мостиковым и связывает под разными углами тетраэдры $[SiO_4]$. В результате образуется непрерывная трехмерная решетка, в которой взаимное расположение тетраэдров $[SiO_4]$ в пространстве определяет ту или иную модификацию кремнезема.

Кварц. В природе встречаются хорошо сформированные бесцветные кристаллы кварца, называемые *горным хрусталем*. Существуют и окрашенные разновидности кварца: розовый кварц, фиолетовый (*аметист*), темно-коричневый (дымчатый *топаз*),

зеленый (*хризопраз*), мелкокристаллическая модификация кварца с примесями других веществ называется *халцедоном*. Разновидностями халцедона являются *агат, яшма* и др. Горный хрусталь и окрашенные разновидности кварца используют как драгоценные и полудрагоценные камни.

Некоторые кристаллы кварца способны вращать плоскость поляризации света, причем могут быть как право-, так и левовращающими. Те и другие кристаллы отличаются как предмет от своего зеркального изображения. Такие кристаллы являются *оптическими изомерами*.

Применение кварца. Кварц широко используется в различных областях науки, техники и микроэлектроники, и часто для нужд последней его выращивают искусственно с определенными параметрами кристаллической решетки.

Тридимит в небольших количествах встречается в вулканических породах. Известен тридимит и метеоритного происхождения.

Кристобалит, как и тридимит, иногда встречается в виде мелких кристаллов, включенных в лаву. Тридимит и кристобалит обладают более рыхлой структурой, нежели кварц. Так, плотность кристобалита, тридимита и кварца равна 2,32; 2,26 и 2,65 г/см^3, соответственно.

При медленном охлаждении расплав кремнезема легко образует *аморфное* кварцевое стекло. Кремнезем в виде стекла встречается и в природе. Плотность

аморфного стекла равна 2,20 г/см^3 — ниже, чем у всех кристаллических модификаций. При температурах выше 1000 °С кварцевое стекло «расстекловывается» и переходит в кристобалит, поэтому в кварцевой лабораторной посуде можно проводить эксперименты только до 1000 °С.

Химические свойства SiO_2. Все формы SiO_2 в воде практически нерастворимы, при обычных условиях на них действуют лишь фтор, газообразный фтороводород, растворы щелочей и плавиковая кислота:



$$SiO_2 + 2KOH = K_2SiO_3 + H_2O,$$



$$SiO_2 + 4HF = SiF_4\uparrow + 2H_2O.$$

Последняя реакция используется при «травлении» стекла.

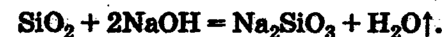
Диоксид кремния — типичный кислотный оксид, поэтому при сплавлении он реагирует с основными оксидами, щелочами и карбонатами с образованием силикатов:



$$SiO_2 + CaO = CaSiO_3,$$

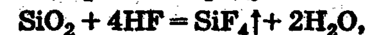


$$SiO_2 + Na_2CO_3 = Na_2SiO_3 + CO_2\uparrow,$$



$$SiO_2 + 2NaOH = Na_2SiO_3 + H_2O\uparrow.$$

Диоксид кремния растворим в плавиковой кислоте с образованием разных продуктов:



$$SiO_2 + 4HF = SiF_4\uparrow + 2H_2O,$$



$$SiO_2 + 6HF = H_2[SiF_6] + 2H_2O.$$

Приведенные выше реакции лежат в основе промышленного получения различных *стекол*, а также *цемента*.

Стекла. Обычное стекло, имеющее состав $Na_2O \cdot CaO \cdot 6SiO_2$, получают сплавлением смеси соды, песка и известняка при температуре ~ 1400 °С до полного удаления газов:



$$Na_2CO_3 + CaCO_3 + 6SiO_2 = Na_2O \cdot CaO \cdot 6SiO_2 + 2CO_2\uparrow.$$

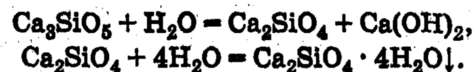
При добавлении оксидов бария, свинца и бора получают специальные сорта стекол — огнеупорные, «небьющиеся». Для получения цветных стекол вносят также различные добавки оксидов переходных металлов, например добавка оксида кобальта CoO дает синий цвет, оксида хрома Cr_2O_3 — зеленый, двуоксида марганца MnO_2 — розовый.

Цементы. Силикаты широко используются в строительстве для производства *цемента*, вяжущего материала, который при смешивании с водой затвердевает. Можно выделить два типа цементов по принципу их «схватывания» — *обычный* цемент и *портландский* цемент. Процесс «схватывания» обычного цемента происходит вследствие образования карбоната кальция за счет углекислого газа воздуха и силиката кальция:



$$CaSiO_3 + CO_2 + H_2O = CaCO_3\downarrow + H_2SiO_3\downarrow.$$

«Схватывание» портландского цемента происходит в результате гидролиза силикатов с последующим образованием нерастворимых кристаллогидратов:

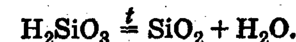


$$Ca_3SiO_5 + H_2O = Ca_2SiO_4 + Ca(OH)_2,$$
$$Ca_2SiO_4 + 4H_2O = Ca_2SiO_4 \cdot 4H_2O\downarrow.$$

Кремниевые кислоты получают действием минеральных кислот на растворы силикатов или гидролизом галогенидов и сульфидов кремния, поскольку прямое взаимодействие SiO_2 с водой невозможно.

Состав кремниевых кислот можно выразить общей формулой $xSiO_2 \cdot yH_2O$, где x и y — целые числа: 1) $x = 1, y = 1$: $SiO_2 \cdot H_2O$, т. е. H_2SiO_3 — *мета*кремниевая кислота; 2) $x = 1, y = 2$: $SiO_2 \cdot 2H_2O$, т. е. H_4SiO_4 — *орто*кремниевая кислота; 3) $x = 2, y = 1$: $2SiO_2 \cdot H_2O$, т. е. $H_2Si_2O_5$ — *двумета*кремниевая кислота. Если $y > 2$, то кислоты относятся к *поликремниевым*.

Метакремниевая кислота или просто кремниевая H_2SiO_3 — самая простая из кремниевых кислот. Из ее солей (силикатов) в воде растворимы только силикаты натрия и калия, называемые *жидким стеклом*, остальные силикаты — тугоплавкие, нерастворимые в воде вещества. H_2SiO_3 при нагревании разлагается:



$$H_2SiO_3 \xrightarrow{t} SiO_2 + H_2O.$$

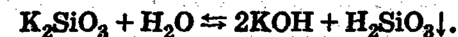
При стоянии на воздухе наблюдается помутнение растворов силикатов из-за вытеснения кремниевой кислоты CO_2, содержащимся в воздухе. (H_2SiO_3 слабее угольной кислоты; константа диссоциации H_2SiO_3 по первой ступени K_1 равна $2{,}2 \cdot 10^{-10}$).

Реакция силикатов с CO_2 является *качественной* для обнаружения силикат-ионов:



$$Na_2SiO_3 + CO_2 + H_2O = Na_2CO_3 + H_2SiO_3\downarrow.$$

Водные растворы растворимых силикатов имеют сильнощелочную реакцию вследствие гидролиза:



$$K_2SiO_3 + H_2O \leftrightarrows 2KOH + H_2SiO_3\downarrow.$$

Применение силикатов. Жидкое стекло используют для укрепления грунтов, для изготовления силикатного клея и огнеупорных тканей.

§ 13.4. Карбиды и силициды

Соединения углерода и кремния с более электроположительными элементами (чаще всего с металлами) называются *карбидами* и *силицидами*. Кроме приведенных в § 13.2 реакций, для получения силицидов используют сплавление гидридов металлов с кремнием:



$$2CaH_2 + Si = Ca_2Si + 2H_2\uparrow;$$

восстановление металлов из их оксидов кремнием или углеродом в присутствии SiO_2:



$$2CaO + 3Si = 2CaSi + SiO_2,$$



$$CaO + SiO_2 + 3C = CaSi + 3CO;$$

обменные реакции:



$$Ba + SiCl_4 + 2H_2 = BaSi + 4HCl.$$

В зависимости от природы металла все эти реакции протекают при высоких температурах и иногда при повышенных давлениях.

Среди ионных карбидов выделяют так называемые *«метаниды»* и *«ацетилениды»*. *Метаниды* можно рассматривать как производные метана, содержащие углерод в степени окисления –4 (Be_2C, Al_4C_3). Они интенсивно разлагаются водой с выделением метана:



$$Al_4C_3 + 12H_2O = 4Al(OH)_3\downarrow + 3CH_4\uparrow.$$

Ацетилениды являются производными ацетилена со степенью окисления углерода –1 (Li_2C_2, Ag_2C_2, Cu_2C_2, CaC_2, $Al_2(C_2)_3$, $Fe_2(C_2)_3$). Ацетилениды серебра и меди (I) получают при пропускании ацетилена через растворы солей, чаще всего через аммиачный раствор оксида серебра или хлорида меди (I). Ацетилениды сильно взрывчаты и интенсивно разлагаются водой и кислотами с выделением ацетилена:



$$CaC_2 + 2H_2O = Ca(OH)_2 + C_2H_2\uparrow,$$

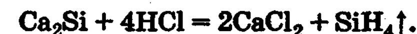


$$Cu_2C_2 + 2HCl = 2CuCl + C_2H_2\uparrow.$$

§ 13.5. Водородные соединения кремния

В настоящем параграфе основное внимание будет уделено водородным соединениям кремния, поскольку химия водородных соединений углерода будет подробно изложена в разделе III данной книги.

Получение водородных соединений кремния. При взаимодействии силицидов активных металлов (Mg, Ca, Li) с водой и кислотами выделяется простейшее водородное соединение кремния *моносилан* SiH_4, которое чаще всего называют просто *силан*:



$$Ca_2Si + 4HCl = 2CaCl_2 + SiH_4\uparrow.$$

Строение и свойства силанов. Кремневодороды по своему строению подобны углеводородам. Силан представляет собой правильный тетраэдр с атомом кремния в центре. Это бесцветный газ, имеющий запах плесени, самопроизвольно воспламеняющийся на воздухе, $t_{пл}$ = –185 °C, $t_{кип}$ = –112 °C. Силан — сильно ядовит.

В отличие от метана силан взаимодействует с растворами щелочей:



$$SiH_4 + 2KOH + H_2O = K_2SiO_3 + 4H_2\uparrow,$$

вода также гидролизует силан, но значительно медленнее:



$$SiH_4 + 2H_2O = SiO_2 + 4H_2\uparrow.$$

Выше 400 °C силан распадается на кремний и водород, это используется для получения чистого кремния:



$$SiH_4 = Si + 2H_2\uparrow.$$

Как и углеводороды, силаны образуют гомологический ряд Si_nH_{2n+2}. В индивидуальном виде выделены силаны до Si_6H_{14} включительно. Подобно алканам, силаны бесцветны, первые члены гомологического ряда при обычных условиях газообразны, следующие — жидкости. Химическая активность силанов гораздо выше, чем углеводородов. Это связано с меньшим по сравнению с углеродом сродством кремния к водороду и очень большим сродством кремния к кислороду, а также с меньшей прочностью связи Si–Si по сравнению со связью C–C. Малой прочностью связи Si–Si обусловлена ограниченность гомологического ряда силанов.

§ 13.6. Соединения кремния с галогенами

Кремнефтористоводородная кислота H_2SiF_6. Соединения кремния с галогенами можно рассматривать как производные силанов с полным или частичным замещением водорода на галоген. Тетрагалогениды кремния можно получать непосредственно из элементов. Реакция с фтором происходит уже при обычной температуре, с хлором, бромом и иодом — при нагревании. При пропускании тока SiF_4 через воду образуется *кремнефтористоводородная* кислота H_2SiF_6:



$$3SiF_4 + 2H_2O = SiO_2 + 2H_2SiF_6.$$

Свойства и применение. Безводная кремнефтористоводородная кислота не выделена. Ее водный раствор представляет собой одну из самых сильных неорганических кислот. Разбавленные растворы используются как дезинфицирующие средства в пищевой промышленности. Растворимые соли кремнефтористоводородной кислоты используют для пропитки зданий, построенных из кальцийсодержащих строительных материалов:



$$2CaCO_3 + Mg[SiF_6] = SiO_2 + 2CaF_2 + MgF_2 + 2CO_2.$$

В результате реакции образуется мелкодисперсный порошок SiO_2, который закрывает все поры, придает зданию водонепроницаемость и стойкость.

§ 13.7. Некоторые особенности элементов подгруппы германия

Германий содержится во многих минералах, но в очень небольших количествах, поэтому он называется *рассеянным элементом*. Важнейшие минералы германия: *германит* $Cu_2S \cdot CuS \cdot GeS_2$, *аргиродит* Ag_8GeS_6, *реньерит* $Cu_3(Fe, Ge)S_4$.

Основные минералы олова — *касситерит* SnO_2 (*оловянный камень*), свинца — *галенит* PbS (*свинцовый блеск*). Свинец, как конечный продукт радиоактивного распада U, содержится в урановых минералах.

В ряду Ge–Sn–Pb увеличивается активность элементов по отношению к кислороду. В обычных условиях Ge и Sn устойчивы на воздухе, в то время как свинец окисляется до оксида PbO.

Олово и свинец реагируют с разбавленными соляной и серной кислотами с выделением водорода, а германий не реагирует с кислотами-неокислителями.

Свойства германия. Германий окисляется концентрированными азотной, серной и плавиковой кислотами:



$$Ge + 4H_2SO_4 = Ge(SO_4)_2 + 2SO_2\uparrow + 4H_2O$$

(при нагревании),



$$Ge + 6HF = H_2GeF_6 + 2H_2\uparrow,$$



$$Ge + 4HNO_3 = GeO_2 + 4NO_2\uparrow + 2H_2O.$$

Германий растворяется в царской водке:



$$3Ge + 4HNO_3 + 12HCl = 3GeCl_4 + 4NO\uparrow + 8H_2O$$

и в растворах щелочей в присутствии окислителей:



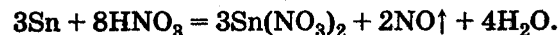
$$Ge + 2NaOH + 2H_2O_2 = Na_2[Ge(OH)_6].$$

Свойства олова. При взаимодействии олова с концентрированной азотной кислотой образуется оловянная кислота H_2SnO_3:



$$Sn + 4HNO_3 = H_2SnO_3 + 4NO_2\uparrow + 4H_2O.$$

В разбавленной HNO_3 олово ведет себя как металл, образуя нитрат олова (II):



$$3Sn + 8HNO_3 = 3Sn(NO_3)_2 + 2NO\uparrow + 4H_2O.$$

Свойства свинца. Свинец во всех реакциях с HNO_3 любых концентраций выступает как металл и образует с ней $Pb(NO_3)_2$.

Глава 14. ЩЕЛОЧНЫЕ МЕТАЛЛЫ

§ 14.1. Общая характеристика щелочных металлов

В главную подгруппу первой группы входят ***литий*** **(Li),** ***натрий*** **(Na),** ***калий*** **(K),** ***рубидий*** **(Rb),** ***цезий*** **(Cs) и** ***франций*** **(Fr).** Эти металлы получили название *щелочных*, потому что большинство их соединений растворимо в воде. По-славянски «выщелачивать» означает «растворять», это и определило название этого класса металлов. При растворении металлов в воде образуются растворимые гидроксиды, называемые *щелочами*.

Особенность строения щелочных металлов заключается в том, что они следуют сразу за инертными газами и содержат электрон на новом энергетическом уровне. Очевидно, что валентные ns^1-электроны щелочных металлов очень легко могут быть удалены, потому что новый электронный уровень только начинает формироваться, и атому очень выгодно отдать электрон и приобрести конфигурацию инертного газа. Поэтому для всех щелочных металлов характерны *восстановительные* свойства. Это проявляется в очень низких значениях их потенциалов (энергий) ионизации (ПИ) и электроотрицательностей (ЭО) (табл. 14.1).

Таблица 14.1

Некоторые свойства щелочных металлов

Элемент	Металлический радиус, нм	Ионный радиус, нм	ПИ, эВ	ЭО по Полингу	ρ, г/см^3	$t_{пл}$, °C	$t_{кип}$, °C
Li	0,152	0,078	5,32	0,98	0,53	181	1347
Na	0,190	0,098	5,14	0,93	0,97	98	883
K	0,227	0,133	4,34	0,82	0,86	64	774
Rb	0,248	0,149	4,18	0,82	1,53	39	688
Cs	0,265	0,165	3,89	0,79	1,87	28	678

У атома цезия один из самых низких потенциалов ионизации.

Физические свойства щелочных металлов. Все металлы I группы имеют *объемно-центрированную кубическую* упаковку (ОЦКУ). Все они серебристо-белого цвета (кроме золотисто-желтого цезия). Они очень мягкие, их можно резать скальпелем. Литий, натрий и калий *легче воды* и плавают на ее поверхности, реагируя с ней.

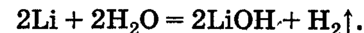
Распространенность в природе. Все щелочные металлы встречаются в природе в форме соединений однозарядных катионов. Очень многие минералы содержат в своем составе металлы I группы. Так, например, *ортоклаз* или *полевой шпат* состоит из алюмосиликата калия состава $K_2[Al_2Si_6O_{16}]$, соответствующий натриевый минерал — *альбит* — имеет состав $Na_2[Al_2Si_6O_{16}]$. В морской воде накапливается

хлорид натрия NaCl, а в почве содержатся соли калия — *сильвин* (KCl), *карналлит* $KCl \cdot MgCl_2$, *полигалит* $K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot CaSO_4 \cdot 2H_2O$.

§ 14.2. Химические свойства щелочных металлов

Из-за высокой химической активности щелочных металлов по отношению к воде, кислороду, азоту их хранят под слоем керосина. Чтобы провести реакцию со щелочным металлом, кусочек нужного размера аккуратно отрезают скальпелем под слоем керосина, в атмосфере аргона тщательно очищают поверхность металла от продуктов его взаимодействия с воздухом и только тогда вводят образец в химическую реакцию.

Взаимодействие с водой. Важным свойством щелочных металлов является их высокая активность по отношению к воде. Наиболее спокойно (без взрыва) происходит взаимодействие лития с водой:

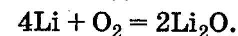


$$2Li + 2H_2O = 2LiOH + H_2\uparrow.$$

При проведении аналогичной реакции с натрием наблюдается горение желтым пламенем и небольшой взрыв. Калий еще более активен в реакции гидратации. В этом случае взрыв гораздо сильнее, а пламя окрашено в фиолетовый цвет.

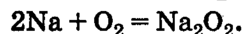
Взаимодействие с кислородом. Продукты горения на воздухе имеют разный состав в зависимости от металла.

Только литий сгорает на воздухе с образованием стехиометрического оксида:



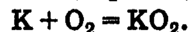
$$4Li + O_2 = 2Li_2O.$$

При горении натрия на воздухе в основном образуется перекись (пероксид) Na_2O_2 и небольшая примесь надперекиси (надпероксида) NaO_2:



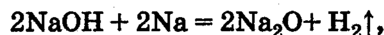
$$2Na + O_2 = Na_2O_2.$$

В продуктах горения калия, рубидия и цезия содержатся в основном надпероксиды:



$$K + O_2 = KO_2.$$

Для получения стехиометрических оксидов натрия и калия нагревают смеси гидроксида, пероксида или надпероксида с избытком металла в отсутствие кислорода:



$$2NaOH + 2Na = 2Na_2O + H_2\uparrow,$$



$$Na_2O_2 + 2Na = 2Na_2O,$$



$$KO_2 + 3K = 2K_2O.$$

Для кислородных соединений щелочных металлов можно заметить следующую закономерность: по мере увеличения радиуса катиона щелочного металла возрастает устойчивость кислородных соединений, содержащих пероксид-ион O_2^{2-} и надпероксид-ион O_2^-.

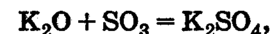
Для щелочных металлов конца группы характерно образование довольно устойчивых *озонидов* состава $ЭO_3$. Все кислородные соединения имеют различную окраску, интенсивность которой углубляется в ряду Li — Cs:

Li_2O	Na_2O	K_2O	Rb_2O	Cs_2O
Белый	Белый	Желтоватый	Желтый	Оранжевый
Na_2O_2		KO_2	RbO_2	CsO_2
Светло-желтый		Оранжевый	Темно-коричневый	Желтый

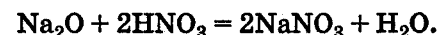
Оксиды щелочных металлов обладают всеми свойствами основных оксидов — они реагируют с водой, кислотными оксидами и кислотами:



$$Li_2O + H_2O = 2LiOH,$$

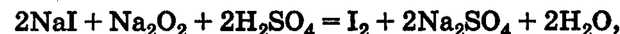


$$K_2O + SO_3 = K_2SO_4,$$

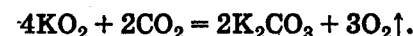


$$Na_2O + 2HNO_3 = 2NaNO_3 + H_2O.$$

Перекиси и надперекиси проявляют свойства сильных *окислителей*:



$$2NaI + Na_2O_2 + 2H_2SO_4 = I_2 + 2Na_2SO_4 + 2H_2O,$$



$$4KO_2 + 2CO_2 = 2K_2CO_3 + 3O_2\uparrow.$$

Последняя реакция используется на космических кораблях и подводных лодках для получения кислорода.

Перекиси и надперекиси интенсивно взаимодействуют с водой, образуя соответствующие гидроксиды:



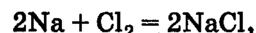
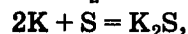
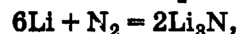
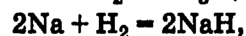
$$Na_2O_2 + 2H_2O = 2NaOH + H_2O_2,$$



$$2KO_2 + 2H_2O = 2KOH + H_2O_2 + O_2\uparrow.$$

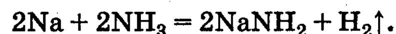
Взаимодействие с неметаллами и сложными веществами. Кроме кислорода, щелочные металлы реагируют со многими элементами. При нагревании они соединяются с водородом с образованием *гидридов*; галогенами, серой, азотом, фосфором, углеродом и кремнием с образованием соответственно *галогенидов*, *сульфидов*, *нитридов*, *фосфидов*, *карбидов* и *силицидов*. Щелочные металлы при нагревании способны реагировать с другими металлами, образуя *интер-*

металлиды. Очень активно (со взрывом) реагируют щелочные металлы с кислотами:


$$2Na + Cl_2 = 2NaCl,$$

$$2K + S = K_2S,$$

$$6Li + N_2 = 2Li_3N,$$

$$2Na + H_2 = 2NaH,$$

$$2Li + 2C = Li_2C_2.$$

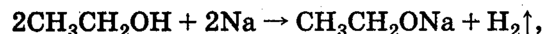
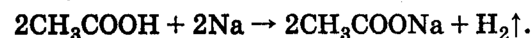
Щелочные металлы способны растворяться в жидком аммиаке и его производных, аминах и амидах:


$$2Na + 2NH_3 = 2NaNH_2 + H_2\uparrow.$$

При растворении в жидком аммиаке щелочной металл теряет электрон, который сольватируется молекулами аммиака и придает раствору *голубой* цвет. Образующиеся амиды легко разлагаются водой с образованием щелочи и аммиака:


$$KNH_2 + H_2O = KOH + NH_3\uparrow.$$

Щелочные металлы могут взаимодействовать со многими органическими веществами — спиртами (с образованием алкоголятов) и кислотами (с образованием солей):


$$2CH_3CH_2OH + 2Na \rightarrow CH_3CH_2ONa + H_2\uparrow,$$

$$2CH_3COOH + 2Na \rightarrow 2CH_3COONa + H_2\uparrow.$$

Качественные реакции щелочных металлов. Поскольку потенциалы ионизации щелочных металлов невелики, то при нагревании металла или его соединений в пламени элемент ионизуется, окрашивая пламя в цвет, соответствующий его спектральной линии возбуждения. *Карминно-красный* цвет характе-

рен для *лития и его соединений*, *желтый* цвет характерен для соединений *натрия*, *фиолетовый* — *калия*, *беловато-розовый* — для соединений *рубидия*, *фиолетово-красный* — для *цезия*.

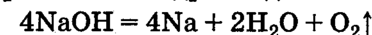
§ 14.3. Получение щелочных металлов

Для получения щелочных металлов используют в основном *электролиз расплавов галогенидов*, чаще всего — хлоридов, образующих природные минералы:


$$2LiCl = 2Li + Cl_2\uparrow$$

(катод: $2Li^+ + 2e \rightarrow 2Li$, анод: $2Cl^- - 2e \rightarrow Cl_2$).

Иногда для получения металлов используют электролиз расплавов гидроксидов:


$$4NaOH = 4Na + 2H_2O + O_2\uparrow$$

(катод: $4Na^+ + 4e \rightarrow 4Na$, анод: $4OH^- - 4e \rightarrow 2H_2O + O_2$).

Использование водных растворов солей для электролитического получения щелочных металлов невозможно, поскольку щелочные металлы в электрохимическом ряду напряжений находятся левее водорода, и электролиз приведет к образованию соответствующих щелочей и водорода.

§ 14.4. Химические свойства соединений щелочных металлов

Гидроксиды. Для получения гидроксидов щелочных металлов в основном используют электролитические методы. Наиболее крупнотоннажным является получение гидроксида натрия электролизом кон-

центрированного водного раствора поваренной соли ($NaCl$):



$$2NaCl + 2H_2O = 2NaOH + H_2\uparrow + Cl_2\uparrow$$

(катод: $2H^+ + 2e \rightarrow H_2$, анод: $2Cl^- - 2e \rightarrow Cl_2$).

Старый способ получения щелочи был основан на обменной реакции:



$$Na_2CO_3 + Ca(OH)_2 = CaCO_3\downarrow + 2NaOH.$$

Получаемая по этой реакции щелочь была сильно загрязнена содой (Na_2CO_3).

Гидроксиды щелочных металлов — белые, гигроскопичные вещества, водные растворы которых имеют сильнощелочную среду. Они участвуют во всех реакциях, характерных для оснований (реагируют с кислотами, кислотными оксидами, амфотерными гидроксидами):



$$2KOH + CO_2 = K_2CO_3 + H_2O,$$



$$2LiOH + H_2SO_4 = Li_2SO_4 + 2H_2O,$$



$$KOH + Al(OH)_3 = K[Al(OH)_4].$$

Гидроксиды щелочных металлов при нагревании возгоняются без разложения, за исключением гидроксида лития, который так же, как гидроксиды II группы, при прокаливании разлагается на оксид и воду:



$$2LiOH = Li_2O + H_2O\uparrow.$$

Карбонаты. ***Сода.*** Еще одним важным продуктом, содержащим щелочной металл, является сода (Na_2CO_3). Основное количество соды во всем мире производят по *методу Сольве*, предложенному еще в начале века. Суть метода состоит в следующем: водный раствор $NaCl$, к которому добавлен аммиак, насыщают углекислым газом при температуре

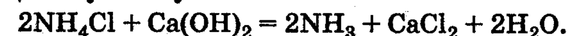
26—30 °С. При этом образуется малорастворимый *бикарбонат* (или *гидрокарбонат*) натрия, называемый *питьевой содой*:



$$NaCl + NH_3 + CO_2 + H_2O = NaHCO_3\downarrow + NH_4Cl.$$

Добавка аммиака в методе Сольве необходима для нейтрализации кислой среды, возникающей при пропускании CO_2 в раствор, и образования гидрокарбонат-иона HCO_3^-, необходимого для осаждения гидрокарбоната натрия.

Нагревая раствор, содержащий хлорид аммония с известью, выделяют аммиак, который возвращают в реакционную зону:



$$2NH_4Cl + Ca(OH)_2 = 2NH_3 + CaCl_2 + 2H_2O.$$

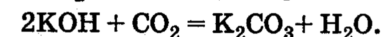
Таким образом, при аммиачном способе получения соды единственным «отходом» является хлорид кальция, остающийся в растворе и имеющий ограниченное применение.

При прокаливании гидрокарбоната натрия получается *кальцинированная* или *стиральная* сода Na_2CO_3 и диоксид углерода, используемый в процессе получения гидрокарбоната натрия:



$$2NaHCO_3 = Na_2CO_3 + CO_2 + H_2O.$$

Поташ (K_2CO_3) не получают по методу Сольве, так как в отличие от мало растворимой кислой соли $NaHCO_3$ гидрокарбонат $KHCO_3$ хорошо растворим в водных растворах. Поэтому карбонат калия получают действием CO_2 на раствор гидроксида калия:



$$2KOH + CO_2 = K_2CO_3 + H_2O.$$

Литий — единственный щелочной металл, для которого не получен *гидрокарбонат*. Причина этого явления в очень маленьком радиусе иона лития, который не позволяет ему удерживать довольно крупный ион HCO_3^-.

§ 14.5. Применение щелочных металлов и их соединений

Мировое производство гидроксида натрия превышает 30 млн. т в год, он используется для изготовления мыла, синтетических моющих средств, производства искусственного волокна, получения органических соединений, например фенола. Мировой объем производства соды достигает десятков миллионов тонн в год. Основной потребитель соды — стекольная промышленность — потребляет ежегодно около 10 млн. т кальцинированной соды.

Основными калийсодержащими соединениями, широко используемыми на практике, являются нитрат калия, необходимый для производства удобрений, и поташ K_2CO_3, используемый в производстве стекла и жидкого мыла.

Натрий и *калий* — жизненно важные элементы. В тканях млекопитающих действует система транспорта ионов натрия или калия, называемая *натриевый* или *калиевый* насос, которая обеспечивает необходимое соотношение концентраций ионов натрия или калия во внеклеточном и внутриклеточном пространстве.

Глава 15. ГЛАВНАЯ ПОДГРУППА II ГРУППЫ

§ 15.1. Общая характеристика элементов главной подгруппы II группы

В главную подгруппу второй группы входят *бериллий* (Be), *магний* (Mg), *кальций* (Ca), *стронций* (Sr), *барий* (Ba) и *радий* (Ra).

Строение внешнего электронного уровня элементов второй группы имеет вид ns^2. Все простые вещества являются металлами и имеют характерный серебристо-белый цвет. Кальций, стронций и барий составляют подгруппу *щелочно-земельных* элементов.

Название *щелочно-земельные* происходит от слова «земля», обозначающего плохо растворимое соединение. Поскольку при смачивании водой оксидов кальция, стронция и бария образовывалась щелочная среда, то эти оксиды стали называть *щелочными землями*, а элементы — *щелочно-земельными*.

Бериллий был открыт в 1798 г. Вокеленом. Название элемента происходит от немецкого слова *Brille*, обозначающего очки. В восемнадцатом веке стекла очков готовили из монокристаллических образцов минерала *берилла*. Бериллий очень ядовит. Вдыха-

ние паров его оксида вызывает «бериллоз», общее отравление организма, заканчивающееся летальным исходом.

Магний был выделен из «горькой» соли $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ Г. Дэви в 1807 г.

Последний представитель группы радий не имеет стабильных изотопов и является радиоактивным.

§ 15.2. Физические свойства простых веществ

В ряду Be–Ba увеличиваются атомные и ионные радиусы, уменьшаются потенциалы ионизации, закономерно усиливаются металлические, основные и восстановительные свойства. Для элементов второй группы устойчивой является степень окисления +2.

При сравнении физических свойств элементов второй группы со свойствами щелочных металлов видно, что температуры плавления и кипения представителей второй группы выше. Это явление объясняется наличием большего числа электронов на внешнем уровне, приводящим к образованию более сильных металлических связей, для разрыва которых нужны более высокие температуры. Несистематическое изменение свойств щелочно-земельных металлов объясняется неодинаковой кристаллической структурой у металлов этой группы.

Самый тугоплавкий металл — бериллий, а учитывая его невысокую плотность, этот металл является очень ценным для самолетостроения и создания тугоплавких сплавов.

Таблица 15.1

Свойства металлов второй группы

Элемент	Металлический радиус, нм	Ионный радиус, нм	ПИ, эВ	ЭО по Полингу	ρ, г/см^3	$t_{пл}$, °C	$t_{кип}$, °C
Be	0,113	0,034	9,32	1,57	1,85	1278	2970
Mg	0,160	0,078	7,65	1,31	1,74	649	1090
Ca	0,197	0,106	6,11	1,00	1,55	839	1484
Sr	0,215	0,127	5,70	0,95	2,54	769	1384
Ba	0,217	0,148	5,21	0,89	3,59	729	1637

Все металлы второй группы встречаются в природе в форме двухзарядных катионов. Основной минерал бериллия — алюмосиликат *берилл* состава $3BeO \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$ или $Be_3[Al_2Si_6O_{18}]$. Окраска берилла зависит от примесей, входящих в его состав. Берилл, содержащий хром, представляет собой очень красивый драгоценный камень *изумруд*. Примесь Fe(III) придает бериллу окраску морской волны, а минерал известен как *аквамарин*.

Магний чаще всего входит в состав сульфата, карбоната, *доломита* ($CaCO_3 \cdot MgCO_3$).

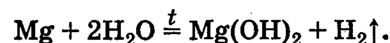
Кальций присутствует в земной коре в виде силикатов, алюмосиликатов, карбоната, образующего *мел, мрамор, кальцит, ангидрита* $CaSO_4$, *гипса* $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, *флюорита* CaF_2, *апатита* $Ca_5(PO_4)_3$ (F, Cl, OH).

Барий и *стронций* встречаются в основном в виде сульфатов и карбонатов.

§ 15.3. Химические свойства простых веществ

Взаимодействие с водой

Из-за наличия защитной оксидной пленки бериллий и магний не очень активны в реакциях с водой. Бериллий практически не реагирует с холодной водой, очень медленно взаимодействует с горячей водой и водяным паром. Магний медленно растворяется в холодной воде, но бурно взаимодействует с водяным паром:



$$Mg + 2H_2O \overset{t}{=} Mg(OH)_2 + H_2\uparrow.$$

Барий, стронций и кальций энергично реагируют уже с холодной водой с выделением водорода:

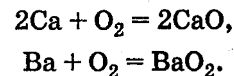


$$Ca + 2H_2O = Ca(OH)_2 + H_2\uparrow.$$

В отличие от устойчивых на воздухе бериллия и магния щелочно-земельные металлы, как и щелочные, хранят под керосином или в запаянных металлических банках.

Взаимодействие с кислородом

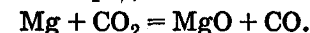
При взаимодействии металлов второй группы с кислородом все металлы образуют оксиды, а для бария при температуре 500 °С устойчивым является пероксид:



$$2Ca + O_2 = 2CaO,$$

$$Ba + O_2 = BaO_2.$$

Магний имеет высокое *сродство* к кислороду. Магниевая лента горит в атмосфере углекислого газа, отбирая у него кислород:



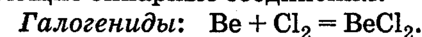
$$Mg + CO_2 = MgO + CO.$$

Поэтому *горящий магний нельзя тушить углекислым огнетушителем.*

Бериллий, как и магний, очень активно взаимодействует с кислородом, и если бы не его дороговизна и ядовитость, то он нашел бы широкое применение в металлотермии для получения чистых металлов из оксидов.

Взаимодействие с неметаллами

В реакциях с неметаллами образуются соответствующие бинарные соединения.



Галогениды: $Be + Cl_2 = BeCl_2$.

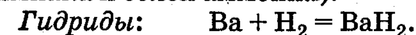


Сульфиды: $Ca + S = CaS$.



Нитриды: $3Mg + N_2 = Mg_3N_2$.

Магний образует нитриды уже просто при хранении на воздухе, поэтому если к кусочку магния прилить щелочь, то можно заметить выделение газа и почувствовать запах аммиака (реакция ионов аммония со щелочью является качественной для определения аммиака и солей аммония).



Гидриды: $Ba + H_2 = BaH_2$.

Бериллий в отличие от других элементов второй группы не реагирует непосредственно с водородом. Для получения BeH_2 используют реакцию обмена с гидридом лития, проводимую в эфире:

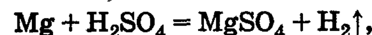


$$2LiH + BeCl_2 = 2LiCl + BeH_2.$$



Карбиды: $Ca + 2C = CaC_2$.

Все металлы второй группы растворяются в растворах сильных кислот:



$$Mg + H_2SO_4 = MgSO_4 + H_2\uparrow,$$



$$Ca + 2HCl = CaCl_2 + H_2\uparrow.$$

Бериллий — *амфотерный* металл, поэтому он растворяется и в растворах щелочей:



$$Be + 2NaOH + 2H_2O = Na_2[Be(OH)_4] + H_2\uparrow.$$

Качественные реакции щелочно-земельных металлов

Поскольку потенциалы (энергии) ионизации щелочно-земельных металлов невелики, то при внесении металла или его соединения в пламя элемент ионизуется, окрашивая пламя в соответствующий цвет. Например, соединения кальция дают *розовато-оранжевое* свечение, ионы стронция — *красно-малиновое*, Ba^{2+} — *зеленое*.

§ 15.4. Свойства соединений металлов второй группы

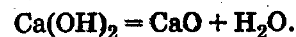
Оксиды. Кроме прямого взаимодействия металлов с кислородом, для получения оксидов используют реакции термического разложения солей и гидроксидов:



$$BaCO_3 = BaO + CO_2\uparrow,$$



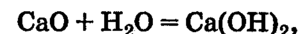
$$2Mg(NO_3)_2 = 2MgO + 4NO_2\uparrow + O_2\uparrow,$$



$$Ca(OH)_2 = CaO + H_2O.$$

Оксид кальция CaO часто называют *негашеной известью*, а *гидроксид* $Ca(OH)_2$ — *гашеной известью*.

Все оксиды и пероксиды щелочно-земельных металлов реагируют с водой, образуя щелочь:



$$CaO + H_2O = Ca(OH)_2,$$

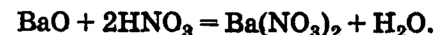


$$BaO_2 + 2H_2O = Ba(OH)_2 + H_2O_2.$$

Оксиды щелочно-земельных элементов проявляют все свойства основных оксидов, поэтому реагируют с кислотами и кислотными оксидами:



$$3CaO + P_2O_5 = Ca_3(PO_4)_2,$$



$$BaO + 2HNO_3 = Ba(NO_3)_2 + H_2O.$$

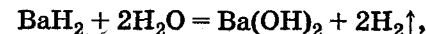
Оксид бериллия является *амфотерным*, поэтому он способен растворяться в растворах щелочей с образованием соответствующих гидроксобериллатов:



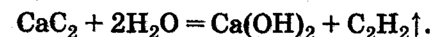
$$BeO + 2NaOH + H_2O = Na_2[Be(OH)_4].$$

Гидроксиды. Растворимость оксидов бериллия и магния в воде незначительна, как и растворимость их гидроксидов. $Be(OH)_2$ является *амфотерным* гидроксидом, а $Mg(OH)_2$ — основанием средней силы. В ряду $Be(OH)_2$–$Mg(OH)_2$–$Ca(OH)_2$–$Sr(OH)_2$–$Ba(OH)_2$ повышается растворимость оснований в воде и увеличивается их сила.

Для получения гидроксидов элементов второй группы можно использовать реакции гидридов, сульфидов, нитридов, фосфидов и карбидов этих элементов с водой. Например:

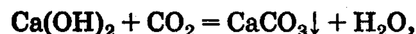


$$BaH_2 + 2H_2O = Ba(OH)_2 + 2H_2\uparrow,$$

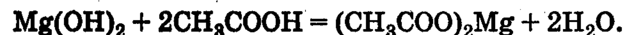


$$CaC_2 + 2H_2O = Ca(OH)_2 + C_2H_2\uparrow.$$

Для гидроксидов второй группы характерны реакции с кислотными оксидами и кислотами:



$$Ca(OH)_2 + CO_2 = CaCO_3\downarrow + H_2O,$$



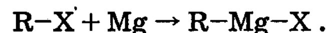
$$Mg(OH)_2 + 2CH_3COOH = (CH_3COO)_2Mg + 2H_2O.$$

Будучи ***амфотерным***, $Be(OH)_2$ растворяется в растворах щелочей за счет образования комплексного соединения:



$$Be(OH)_2 + 2NaOH = Na_2[Be(OH)_4].$$

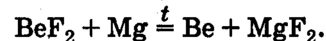
Металлоорганические соединения. Щелочноземельные металлы способны вступать в реакции со многими органическими веществами, образуя *металлоорганические соединения*. Наиболее широко используемыми являются *магнийорганические соединения* типа R–Mg–X (R — алкильный или арильный радикал, X — галоген), называемые *реактивами Гриньяра*. Для получения реактивов Гриньяра к магниевой стружке добавляют раствор соответствующего галогеналкана в диэтиловом эфире, при этом происходит следующая экзотермическая реакция:



$$R{-}X + Mg \rightarrow R{-}Mg{-}X\ .$$

§ 15.5. Получение металлов второй группы

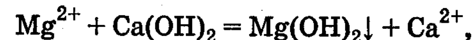
Бериллий получают восстановлением магнием из фторида:



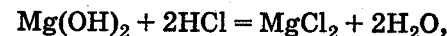
$$BeF_2 + Mg \overset{t}{=} Be + MgF_2.$$

Магний в промышленности получают из морской воды. Ионы магния, содержащиеся в морской воде,

осаждают в виде гидроксида, который затем переводят в хлорид. Получившийся хлорид магния обезвоживают и используют для электролитического получения магния из его расплава. Схема процесса представлена ниже:



$$Mg^{2+} + Ca(OH)_2 = Mg(OH)_2\downarrow + Ca^{2+},$$



$$Mg(OH)_2 + 2HCl = MgCl_2 + 2H_2O,$$



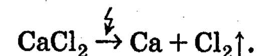
$$MgCl_2 \xrightarrow{\text{ϟ}} Mg + Cl_2\uparrow.$$

Для получения **бария** используют алюмотермию:



$$3BaO + 2Al \overset{t}{=} Al_2O_3 + 3Ba.$$

Кальций и **стронций** получают электролизом расплавов хлоридов:



$$CaCl_2 \xrightarrow{\text{ϟ}} Ca + Cl_2\uparrow.$$

Глава 16. ЭЛЕМЕНТЫ ГЛАВНОЙ ПОДГРУППЫ III ГРУППЫ

§ 16.1. Общая характеристика элементов главной подгруппы III группы

Главную подгруппу третьей группы Периодической системы возглавляет *бор*, проявляющий типичные неметаллические свойства. В этой подгруппе, как и в подгруппах щелочных и щелочно-земельных металлов, свойства первого элемента сильно отличаются от свойств остальных элементов: *алюминия* (Al), *галлия* (Ga), *индия* (In) *и таллия* (Tl). *Алюминий* в основном проявляет металлические свойства, которые в ряду *галлий — индий — таллий* усиливаются. Особенность *бора* заключается в том, что его химические и физические свойства больше напоминают свойства кремния, расположенного в Периодической таблице по диагонали, поскольку отношение заряда иона к его радиусу для этих двух элементов очень близки. Общим свойством для всех элементов главной подгруппы III группы является одинаковая электронная конфигурация внешнего уровня ns^2np^1 и высшая степень окисления +3.

Бор — очень тугоплавкий элемент, остальные элементы — легкоплавкие металлы (особенно галлий). С увеличением атомного номера более харак-

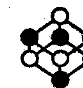


Таблица 16.1

Свойства элементов главной подгруппы III группы

Название и символ	Электронная конфигурация	Атомный радиус, нм	ПИ, эВ	ЭО по Полингу	Степени окисления	ρ, г/см³	$t_{пл}$, °C	$t_{кип}$, °C
Бор, $_5B$	$[He]2s^22p^1$	0,083	8,3	2,0	+3	2,34	2300	3658
Алюминий, $_{13}Al$	$[Ne]3s^23p^1$	0,143	6,0	1,5	+3	2,70	660	2467
Галлий, $_{31}Ga$	$[Ar]3d^{10}4s^24p^1$	0,122	6,0	1,6	+1, +3	5,91	29,8	2227
Индий, $_{49}In$	$[Kr]4d^{10}5s^25p^1$	0,163	5,8	1,7	+1, +3	7,30	156	2080
Таллий, $_{81}Tl$	$[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^26p^1$	0,170	6,1	1,8	+1, +3	11,85	304	1457

терной становится степень окисления I (особенно для таллия), что свидетельствует об усилении металлических свойств в подгруппе.

Распространенность в природе. Основной минерал бора — *тинкал* $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ (бура), находящийся в донных и береговых отложениях некоторых озер. Известны минералы, содержащие *полибораты*: *пандермит* ($Ca_2B_6O_{11} \cdot 3H_2O$), *борацит* ($2Mg_3B_8O_{15} \cdot MgCl_2$). Содержание бора в земной коре составляет всего 0,001%.

Алюминий — самый распространенный металл на Земле (3-е место среди всех элементов, 8% состава земной коры). Из-за высокого сродства к кислороду алюминий не встречается в природе в виде свободного металла. Он входит в состав *глиноземов* (Al_2O_3), *бокситов* ($Al_2O_3 \cdot xH_2O$), *нефелина* ($(K, Na)_2Al_2(SiO_4)_2$), *криолита* (Na_3AlF_6), *рубина* (Al_2O_3 с примесью Cr_2O_3), *сапфира* (Al_2O_3 с примесью Fe_2O_3). Кроме того, алюминий обнаруживается в виде силикатов в таких породах, как *глины*, *слюды* и *полевые шпаты*.

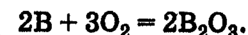
Физические свойства бора и алюминия. *Бор* существует в виде *аморфной* и *кристаллической* модификаций. *Аморфный бор* представляет собой темно-коричневый порошок. *Кристаллический бор* серо-черный с металлическим блеском. Твердость кристаллического бора почти такая же, как у алмаза. Бор обладает полупроводниковыми свойствами.

Алюминий в свободном виде — серебристо-белый металл, обладающий высокой *тепло-* и *электропроводностью*. Алюминий — очень легкий и мягкий металл, что делает его незаменимым в производстве проводов.

§ 16.2. Химические свойства бора и алюминия

Бор. Впервые бор был получен Ж. Л. Гей-Люссаком и Л. Ж. Тенаром в 1808 г.

Бор не очень активен в химических реакциях. Реакция с кислородом начинается при очень высоких температурах ($t > 700$ °C) с образованием *борного ангидрида* B_2O_3:



$$2B + 3O_2 = 2B_2O_3.$$

При еще более высокой температуре ($t > 1200$ °C) бор взаимодействует с азотом, образуя *нитрид бора* (огнеупорный материал), с бромом и хлором образует *галогениды*:

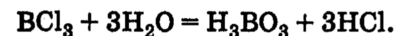


$$2B + N_2 = 2BN,$$



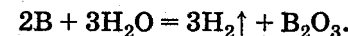
$$2B + 3Hal_2 = 2BHal_3.$$

С фтором бор реагирует уже при комнатной температуре. Все галогениды бора $BHal_3$ — дымящие на воздухе летучие жидкости, легко гидролизующиеся водой с образованием *ортоборной кислоты* H_3BO_3:



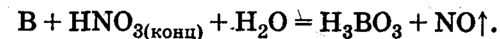
$$BCl_3 + 3H_2O = H_3BO_3 + 3HCl.$$

Бор взаимодействует с перегретым водяным паром ($t > 500$°C) по реакции:



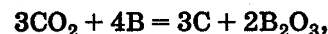
$$2B + 3H_2O = 3H_2\uparrow + B_2O_3.$$

Все разбавленные кислоты не реагируют с бором, только концентрированная HNO_3 окисляет его до борной кислоты:



$$B + HNO_{3(конц)} + H_2O = H_3BO_3 + NO\uparrow.$$

При высоких температурах бор восстанавливает многие оксиды:


$$3CO_2 + 4B = 3C + 2B_2O_3,$$

а с металлами образует *бориды* разного состава:


$$W + B = WB.$$

Алюминий. Поверхность алюминия обычно покрыта тонкой, но очень прочной пленкой оксида Al_2O_3, которая предохраняет его от взаимодействия с окружающей средой. Если эту пленку механически или химически удалить, то металл может энергично реагировать с водой:


$$2Al + 6H_2O = 2Al(OH)_3 + 3H_2\uparrow.$$

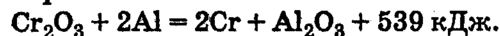
Для снятия оксидной пленки используют амальгамирование алюминия. Ртуть способна растворять в себе алюминий, образуя амальгаму Al/Hg, что приводит к разрушению пленки и быстрому взаимодействию очищенного алюминия с водой.

Окисление алюминия кислородом (особенно в виде стружек или порошка) происходит с большим выделением энергии из-за высокого сродства алюминия к кислороду:


$$2Al + 3/2\ O_2 = Al_2O_3 + 1676\ кДж.$$

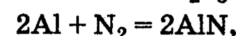
Благодаря этому свойству алюминий используется для восстановления ряда металлов из их оксидов методом *алюмотермии*, впервые предложенным русским химиком М. Н. Бекетовым в XIX веке.

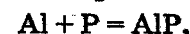
***Пример*:**

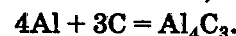

$$Cr_2O_3 + 2Al = 2Cr + Al_2O_3 + 539\ кДж.$$

В отличие от бора алюминий при комнатной температуре активно реагирует со всеми галогенами, образуя *галогениды*. При нагревании он взаимодействует с серой, азотом, фосфором и углеродом:


$$2Al + 3S = Al_2S_3,$$

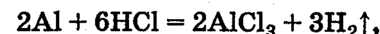

$$2Al + N_2 = 2AlN,$$


$$Al + P = AlP,$$


$$4Al + 3C = Al_4C_3.$$

Все эти соединения алюминия с неметаллами полностью гидролизуются водой с образованием гидроксида алюминия и, соответственно, сероводорода, аммиака, фосфина и метана.

Алюминий легко растворяется в соляной кислоте любой концентрации и разбавленной серной кислоте с выделением водорода:


$$2Al + 6HCl = 2AlCl_3 + 3H_2\uparrow,$$


$$2Al + 3H_2SO_4 = Al_2(SO_4)_3 + 3H_2\uparrow.$$

Концентрированные серная и азотная кислоты на холоде не действуют на алюминий, поэтому концентрированную холодную азотную кислоту можно хранить в алюминиевой посуде. При *нагревании* алюминий способен восстанавливать эти концентрированные кислоты без выделения водорода:


$$2Al + 6H_2SO_{4(конц)} = Al_2(SO_4)_3 + 3SO_2\uparrow + 6H_2O,$$

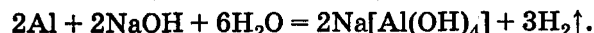

$$Al + 6HNO_{3(конц)} = Al(NO_3)_3 + 3NO_2\uparrow + 3H_2O.$$

В *разбавленной* азотной кислоте происходит аналогичная реакция с выделением оксида азота (II):


$$Al + 4HNO_3 = Al(NO_3)_3 + NO\uparrow + 2H_2O.$$

Алюминий — ***амфотерный*** металл, он растворяется не только в кислотах, но и в растворах щелочей

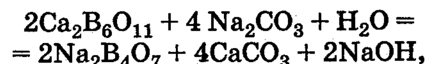
с образованием *тетрагидроксоалюминатов* и выделением водорода:



$$2Al + 2NaOH + 6H_2O = 2Na[Al(OH)_4] + 3H_2\uparrow.$$

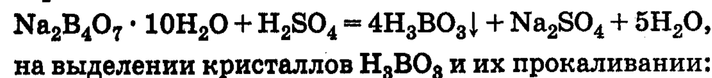
§ 16.3. Получение и применение бора и алюминия

Бор. *Промышленное* получение бора основано на сплавлении природных боратов с содой и выделении бора в форме *буры* $Na_2B_4O_7$:



$$2Ca_2B_6O_{11} + 4\,Na_2CO_3 + H_2O = \\ = 2Na_2B_4O_7 + 4CaCO_3 + 2NaOH,$$

на обработке буры серной кислотой для получения борной кислоты:



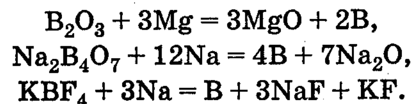
$$Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O + H_2SO_4 = 4H_3BO_3\downarrow + Na_2SO_4 + 5H_2O,$$

на выделении кристаллов H_3BO_3 и их прокаливании:



$$2H_3BO_3 = B_2O_3 + 3H_2O.$$

Аморфный бор получают восстановлением оксида бора магнием при нагревании или натрием из буры или комплексных галогенидов:



$$B_2O_3 + 3Mg = 3MgO + 2B,$$
$$Na_2B_4O_7 + 12Na = 4B + 7Na_2O,$$
$$KBF_4 + 3Na = B + 3NaF + KF.$$

Применение бора основано на его химической инертности и тугоплавкости. Он широко используется в качестве компонента коррозионностойких и жаропрочных сплавов. Оксид бора добавляют в специальные сорта стекол, бораты некоторых переходных металлов имеют очень красивую окраску и используются для производства эмалей.

Алюминий. Поскольку металлический алюминий обладает крайне высоким сродством к кислороду, для его получения неприменимы приемы металлотермии из Al_2O_3. Поэтому впервые металлический алюминий был получен калийтермией из хлорида алюминия немецким химиком Ф. Велером в 1821 г.

В настоящее время алюминий получают электрохимическим способом, впервые предложенным в 1886 г. американским химиком Ч. Холлом, путем электролиза *боксита* Al_2O_3, растворенного в расплавленном *криолите* Na_3AlF_6.

Электролиз Al_2O_3 проводят при температуре ~ 950 °C. Роль криолита Na_3AlF_6 очень важна, поскольку его добавление понижает температуру плавления боксита с 2072 °C для чистого Al_2O_3 до ~ 950 °C для 10%-ного раствора Al_2O_3 в криолите. Для поддержания в электролитической ванне температуры не выше 1000° добавляют CaF_2.

Электролитическое получение из водных растворов солей невозможно, так как ион Al^{3+} более активен, чем ион H_3O^+, и на катоде при электролизе водных растворов соединений алюминия будет выделяться водород.

В качестве электродных материалов используется углерод. Катодом является графитовое дно ванны электролизера, на котором накапливается расплавленный алюминий. На аноде происходит выделение кислорода и CO_2, который образуется за счет окисления материала анода. Поэтому при электролизе алю-

миния наблюдается постепенное сгорание анода, что делает необходимым его постоянное возобновление.

Электрохимическое производство алюминия очень энергоемко, поэтому заводы по производству **алюминия строят вблизи** крупных электростанций.

Применение алюминия. Металлический алюминий и его сплавы широко используются в транспортном машиностроении, для конструирования самолетов, судов и автомобилей, в производстве электрических проводов. В пищевой промышленности для изготовления упаковочных материалов, фольги и посуды.

Сплавы. Алюминий легко образует сплавы с другими металлами. Такие сплавы обычно содержат медь, магний, никель и цинк. Медь, никель и цинк повышают прочность металла и его твердость, магний — коррозионную устойчивость. Наиболее распространенными сплавами алюминия являются *дуралюмин* (дюраль): Al 95%, Cu 4%, (Mg, Fe, Si) 1%; *силумин* — сплав алюминия и кремния (16% Si) и *алюминиевая бронза* — сплав, содержащий 89% меди.

§ 16.4. Кислородные соединения бора и алюминия и их свойства

Оксид бора (борный ангидрид) получают нагреванием борной кислоты:



$$2H_3BO_3 = B_2O_3 + 3H_2O.$$

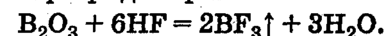
B_2O_3 представляет собой стекловидное, труднолетучее и очень гигроскопичное вещество, $t_{пл} = 450$ °C, $t_{кип} = 2247$ °C. Оксид бора является типичным *кислотным* оксидом. Он медленно реагирует с водой, образуя очень *слабую* борную кислоту:



$$B_2O_3 + 3H_2O = 2H_3BO_3.$$

При охлаждении борная кислота осаждается в виде хлопьевидных белых кристаллов.

Оксид бора растворяется в плавиковой кислоте с образованием фторида бора:



$$B_2O_3 + 6HF = 2BF_3\uparrow + 3H_2O.$$

Оксид алюминия. В лаборатории оксид алюминия получают, сжигая порошок алюминия в кислороде или **разлагая его гидроксид или нитрат:**

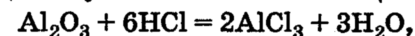


$$2Al(OH)_3 = Al_2O_3 + 3H_2O,$$

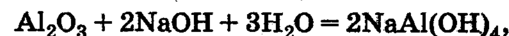


$$4Al(NO_3)_3 = 2Al_2O_3 + 12NO_2\uparrow + 3O_2\uparrow.$$

Оксид алюминия является *амфотерным*, поэтому он взаимодействует с кислотами и со щелочами:

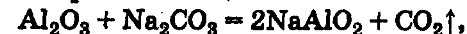


$$Al_2O_3 + 6HCl = 2AlCl_3 + 3H_2O,$$



$$Al_2O_3 + 2NaOH + 3H_2O = 2NaAl(OH)_4,$$

сплавляется со щелочами и карбонатами щелочных металлов с образованием *метаалюминатов*:

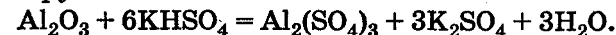


$$Al_2O_3 + Na_2CO_3 = 2NaAlO_2 + CO_2\uparrow,$$



$$Al_2O_3 + 2NaOH = 2NaAlO_2 + H_2O\uparrow,$$

реагирует с кислыми солями:



$$Al_2O_3 + 6KHSO_4 = Al_2(SO_4)_3 + 3K_2SO_4 + 3H_2O.$$

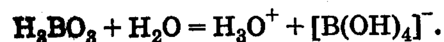
Гидроксид бора (H_3BO_3) представляет собой белые пластинчатые кристаллы, умеренно растворимые в воде, обладающие свойствами кислоты.

В лаборатории гидроксид бора получают действием соляной или серной кислоты на раствор буры:



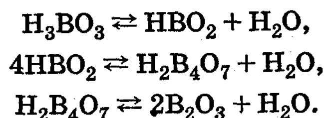
$$Na_2B_4O_7 + 2HCl + 5H_2O = 4H_3BO_3 + 2NaCl.$$

Борная кислота является очень слабой одноосновной кислотой. Ее одноосновность следует из равновесия, устанавливающегося в водном растворе:



$$H_3BO_3 + H_2O = H_3O^+ + [B(OH)_4]^-.$$

При нагревании борная кислота теряет воду и переходит сначала в HBO_2 (*метаборную* кислоту), затем — в $H_2B_4O_7$ (*тетраборную* кислоту) и, наконец, в B_2O_3:



$$H_3BO_3 \rightleftarrows HBO_2 + H_2O,$$
$$4HBO_2 \rightleftarrows H_2B_4O_7 + H_2O,$$
$$H_2B_4O_7 \rightleftarrows 2B_2O_3 + H_2O.$$

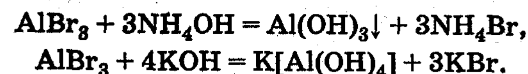
Необычным свойством борной кислоты является ее способность образовывать эфиры со спиртами в присутствии серной кислоты в качестве водоотнимающего средства:



$$H_3BO_3 + 3CH_3OH \rightarrow B(OCH_3)_3 + 3H_2O.$$

В этой реакции борная кислота ведет себя как трехосновная. Эфиры борной кислоты являются легкокипящими. Их пары горючи и окрашивают пламя в *зеленый* цвет, что используется как *качественная* реакция при обнаружении соединений бора.

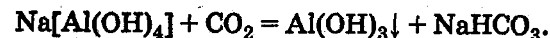
Свежеосажденный гидроксид алюминия ($Al(OH)_3$) — белое студенистое вещество, практически нерастворимое в воде, обладающее амфотерными свойствами. Гидроксид алюминия может быть получен обработкой солей алюминия аммиаком. Щелочи для осаждения $Al(OH)_3$ не применяют из-за возможности образования растворимых комплексных *тетрагидроксоалюминатов*, содержащих ион $[Al(OH)_4]^-$:



$$AlBr_3 + 3NH_4OH = Al(OH)_3\downarrow + 3NH_4Br,$$
$$AlBr_3 + 4KOH = K[Al(OH)_4] + 3KBr.$$

Для алюминия характерно координационное число 6, поэтому в последней реакции образуются *тетрагидроксодиакваалюминат*-ионы $[Al(OH)_4(H_2O)_2]^-$, однако для записи реакций обычно используют упрощенную форму $[Al(OH)_4]^-$.

При пропускании CO_2 в раствор тетрагидроксоалюминатов наблюдается выпадение гидроксида алюминия:

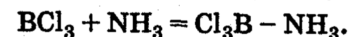


$$Na[Al(OH)_4] + CO_2 = Al(OH)_3\downarrow + NaHCO_3.$$

В ряду гидроксидов $R(OH)_3$ для B — Al — Ga — In — Tl уменьшается кислотность и увеличиваются основные свойства и устойчивость низших степеней окисления. H_3BO_3 — кислота, $Al(OH)_3$ и $Ga(OH)_3$ — амфотерные основания, $In(OH)_3$ и $Tl(OH)_3$ — типичные основания, TlOH — сильное основание.

§ 16.5. Соли бора и алюминия

Галогениды бора. Известны все четыре галогенида бора, являющиеся кислотами Льюиса (*акцепторами* электронов), которые могут реагировать с основаниями Льюиса (*донорами* электронов):



$$BCl_3 + NH_3 = Cl_3B - NH_3.$$

При взаимодействии с водой все галогениды бора полностью гидролизуются с образованием борной и галогеноводородной кислот.

Соли алюминия. Из гидроксида и оксида алюминия можно получить практически все соли алюминия. Почти все соли алюминия и сильных кислот хорошо растворимы в воде и при этом сильно гидролизованы. Соли Al (III), образованные слабыми кислотами, подвергаются очень сильному гидролизу и поэтому не существуют в водных растворах:



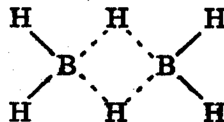
$$2AlCl_3 + 3Na_2S + 6H_2O = 2Al(OH)_3\downarrow + 3H_2S\uparrow + 6NaCl.$$

В водном растворе невозможно получить карбонат, сульфид, сульфит и силикат алюминия.

Применение соединений алюминия. Многие соединения алюминия имеют важное практическое значение. Безводный $AlCl_3$ применяют в качестве катализатора при получении толуола по реакции Фриделя-Крафтса, $Li[AlH_4]$ используется в качестве восстановителя. В текстильной промышленности в качестве протравы и при дублении кож широко используются *двойные соли* алюминия — *квасцы*, имеющие общую формулу $M(I)Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, где M(I) — однозарядный ион типа Na^+, K^+ или NH_4^+. При растворении квасцов, например калиевых, образуются простые ионы K^+, Al^{3+} и SO_4^{2-}.

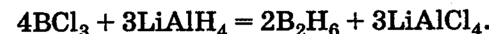
§ 16.6. Гидриды бора и алюминия

Простейший гидрид бора B_2H_6 — *диборан*. Связь B–H–B — трехцентровая (*мостиковая*) двухэлектронная:



Диборан — бесцветный, очень ядовитый газ с отвратительным запахом, $t_{пл} = -165$ °C, $t_{кип} = -92{,}5$ °C.

B_2H_6 нельзя получить непосредственно из элементов. Для его синтеза используют реакцию хлорида бора с алюмогидридом лития:



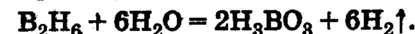
$$4BCl_3 + 3LiAlH_4 = 2B_2H_6 + 3LiAlCl_4.$$

Диборан интенсивно взаимодействует с кислородом с выделением большого количества теплоты:



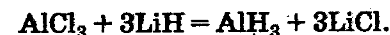
$$B_2H_6 + 3O_2 = B_2O_3 + 3H_2O + 2025 \text{ кДж/моль}.$$

Он легко гидролизуется водой и щелочами:



$$B_2H_6 + 6H_2O = 2H_3BO_3 + 6H_2\uparrow.$$

Гидрид Al (III) — *алан* — имеет состав AlH_3. Как и гидрид бора, он не может быть получен непосредственно из элементов. Для его получения используют обменную реакцию между хлоридом алюминия и гидридом лития, проводимую в неводном растворителе:



$$AlCl_3 + 3LiH = AlH_3 + 3LiCl.$$

При избытке гидрида лития происходит образование *алюмогидрида* лития:



$$AlCl_3 + 4LiH = Li[AlH_4] + 3LiCl.$$

Алюмогидрид лития используется в органической химии в качестве сильного восстановителя, а также осушителя органических растворителей за счет интенсивного взаимодействия с водой:



$$Li[AlH_4] + 4H_2O = 4H_2\uparrow + LiOH + Al(OH)_3\downarrow.$$

Глава 17. ПЕРЕХОДНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ

§ 17.1. Общая характеристика переходных элементов

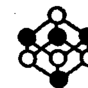
К переходным элементам относят элементы *побочных подгрупп* Периодической системы, у которых появляются электроны на *d*- и *f*-орбиталях. В общем виде электронное строение переходных элементов можно представить следующим образом: $(n-1)d\ ns\ np$. На слое *ns* содержится один или два электрона, остальные валентные электроны находятся на $(n-1)d$-орбитали. Поскольку число валентных электронов заметно меньше числа орбиталей (9 — пять *d*-орбиталей, одна *s*- и три *p*-), то простые вещества, образованные переходными элементами, являются *металлами*.

Все переходные элементы имеют следующие общие свойства:

1. Небольшие величины электроотрицательности.

2. Переменную степень окисления. Почти для всех *d*-элементов, у которых на внешнем *ns*-уровне находятся два валентных электрона, возможно существование элементов в степени окисления +2.

3. Начиная с *d*-элементов III группы, соединения, содержащие элементы в низшей степени



окисления, проявляют основной характер, в высшей — кислотный, в промежуточной — амфотерный.

Пример:

$Mn(OH)_2$	$Mn(OH)_3$	$Mn(OH)_4$	H_2MnO_4	$HMnO_4$
Среднее основание	Слабое основание	Амфотерное основание	Сильная кислота	Очень сильная кислота

4. Все переходные элементы образуют комплексные соединения.

§ 17.2. Подгруппа меди

Подгруппа меди, или побочная подгруппа I группы, включает элементы: *медь* (Cu), *серебро* (Ag) и *золото* (Au).

Таблица 17.1

Свойства элементов подгруппы меди

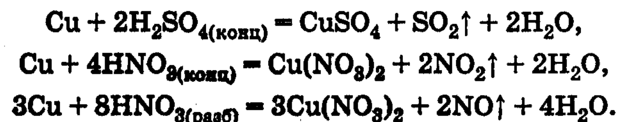
Атомный номер	Название	Электронная конфигурация	Степень окисления	ρ, г/см³	$t_{пл}$, °С	$t_{кип}$, °С
29	Медь (Cu)	$[Ar]3d^{10}4s^1$	+1, +2	8,96	1083	2543
47	Серебро (Ag)	$[Kr]4d^{10}5s^1$	+1, (+2), (+3)	10,5	960,5	2167
79	Золото (Au)	$[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^1$	+1, +3	19,3	1063,4	2880

Простые вещества. Все элементы имеют высокие значения плотности, температур плавления и кипения, тепло- и электропроводности.

Особенностью элементов подгруппы меди является наличие заполненного предвнешнего электронного $(n-1)d$-уровня, достигаемое за счет перескока электрона с ns-уровня. Причина такого явления заключается в очень высокой устойчивости полностью заполненного d-уровня. Наличие завершенного электронного уровня обусловливает химическую инертность простых веществ, так называемое *«благородство»* золота и серебра.

1. Соединения меди.

Медь представляет собой довольно мягкий металл красно-желтого цвета. В ряду напряжений она стоит правее водорода, поэтому растворяется только в кислотах-окислителях:



$$Cu + 2H_2SO_{4(конц)} = CuSO_4 + SO_2\uparrow + 2H_2O,$$
$$Cu + 4HNO_{3(конц)} = Cu(NO_3)_2 + 2NO_2\uparrow + 2H_2O,$$
$$3Cu + 8HNO_{3(разб)} = 3Cu(NO_3)_2 + 2NO\uparrow + 4H_2O.$$

В отличие от серебра и золота медь реагирует с поверхности с кислородом воздуха уже при комнатной температуре. В присутствии CO_2 и паров воды ее поверхность покрывается зеленым налетом — малахитом, представляющим собой основной карбонат меди.

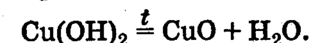
Для меди наиболее характерной является степень окисления +2, однако существует целый ряд соединений, в которых она проявляет степень окисления +1.

Гидроксид меди (II) ($Cu(OH)_2$) образуется при действии щелочей на соли меди (II):



$$CuSO_4 + 2NaOH = Cu(OH)_2\downarrow + Na_2SO_4.$$

$Cu(OH)_2$ — малорастворимое в воде вещество голубого цвета. Гидроксид меди — типичное основание. При сильном нагревании гидроксид разлагается:



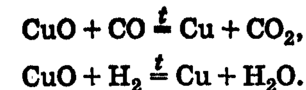
$$Cu(OH)_2 \overset{t}{=} CuO + H_2O.$$

$Cu(OH)_2$ растворяется при добавлении растворов аммиака с образованием ярко-синего комплекса:



$$Cu(OH)_2 + 4NH_3 = [Cu(NH_3)_4](OH)_2.$$

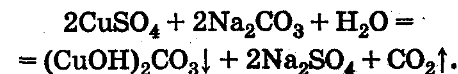
Оксид меди (II) (CuO) — вещество черного цвета. Под действием газообразных восстановителей при нагревании он превращается в медь:



$$CuO + CO \overset{t}{=} Cu + CO_2,$$
$$CuO + H_2 \overset{t}{=} Cu + H_2O.$$

Растворы всех солей двухвалентной меди окрашены в голубой цвет из-за образования гидратированных ионов $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$, придающих раствору голубую окраску.

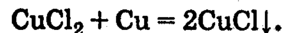
При действии на растворимые соли меди раствором Na_2CO_3 происходит образование малорастворимого основного карбоната меди (малахита):



$$2CuSO_4 + 2Na_2CO_3 + H_2O =$$
$$= (CuOH)_2CO_3\downarrow + 2Na_2SO_4 + CO_2\uparrow.$$

Соединения одновалентной меди крайне неустойчивы, поскольку медь стремится перейти либо в Cu^{2+}, либо в Cu^0. Стабильными являются нерастворимые соединения (CuCl, CuCN, Cu_2S) и устойчивые комплексы типа $[Cu(NH_3)_2]^+$.

Хлорид меди (I) $CuCl$ получают при кипячении хлорида меди (II) с медью в концентрированной соляной кислоте:



$$CuCl_2 + Cu = 2CuCl\downarrow.$$

$CuCl$ растворяется в концентрированном растворе аммиака:



$$CuCl + 2NH_3 = [Cu(NH_3)_2]Cl.$$

Гидроксид меди (I) $CuOH$ может быть получен при действии щелочи на раствор $H[CuCl_2]$ (раствор $CuCl$ в концентрированной HCl):



$$H[CuCl_2] + 2NaOH = CuOH\downarrow + 2NaCl + H_2O.$$

Желтый осадок $CuOH$ при кипячении с раствором краснеет, превращаясь в красный оксид меди Cu_2O:



$$2CuOH = Cu_2O + H_2O$$

Как и хлорид меди (I), осадок Cu_2O растворяется в растворе аммиака с образованием растворимого комплекса:



$$Cu_2O + 4NH_3 + H_2O = 2[Cu(NH_3)_2]OH.$$

2. Соединения серебра.

Серебро гораздо инертнее, чем медь, но при хранении на воздухе происходит его почернение из-за образования сульфида серебра:

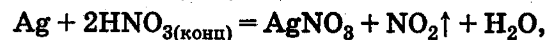


$$2Ag + H_2S = Ag_2S + H_2\uparrow.$$

Серебро растворяется в кислотах-окислителях:



$$2Ag + 2H_2SO_{4(конц)} = Ag_2SO_4 + SO_2\uparrow + 2H_2O,$$

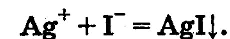


$$Ag + 2HNO_{3(конц)} = AgNO_3 + NO_2\uparrow + H_2O,$$



$$3Ag + 4HNO_{3(разб)} = 3AgNO_3 + NO\uparrow + 2H_2O.$$

Наиболее устойчивая степень окисления серебра +1. В аналитической химии широкое применение находит растворимый *нитрат серебра* ($AgNO_3$), который используется как реактив для качественного определения ионов Cl^-, Br^-, I^-:



$$Ag^+ + I^- = AgI\downarrow.$$

При добавлении к раствору $AgNO_3$ раствора щелочи образуется темно-коричневый осадок *оксида серебра* (Ag_2O):

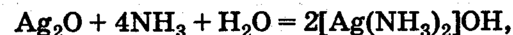


$$2AgNO_3 + 2NaOH = Ag_2O\downarrow + 2NaNO_3 + H_2O.$$

Многие малорастворимые соединения серебра растворяются в веществах-комплексообразователях, например, аммиаке и тиосульфате натрия:



$$AgCl + 2NH_3 = [Ag(NH_3)_2]Cl,$$



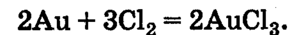
$$Ag_2O + 4NH_3 + H_2O = 2[Ag(NH_3)_2]OH,$$



$$AgBr + 2Na_2S_2O_3 = Na_3[Ag(S_2O_3)_2] + NaBr.$$

3. Соединения золота.

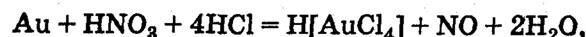
Золото представляет собой металл, сочетающий в себе высокую химическую инертность и красивый внешний вид, что делает его незаменимым в производстве ювелирных украшений. В отличие от меди и серебра золото крайне инертно по отношению к кислороду и сере, но реагирует с галогенами при нагревании:



$$2Au + 3Cl_2 = 2AuCl_3.$$

Для растворения золота необходимо наличие окислителя, поэтому оно растворимо в смеси кон-

центрированных соляной и азотной кислот (царской водке):



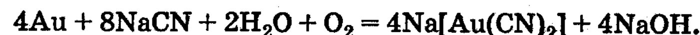
$$Au + HNO_3 + 4HCl = H[AuCl_4] + NO + 2H_2O,$$

в соляной кислоте в присутствии газообразного Cl_2:



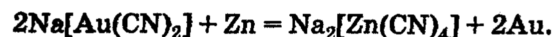
$$2Au + 3Cl_2 + 2HCl = 2H[AuCl_4],$$

в цианиде натрия в присутствии кислорода воздуха:



$$4Au + 8NaCN + 2H_2O + O_2 = 4Na[Au(CN)_2] + 4NaOH.$$

Металлическое золото выделяют из цианидных растворов действием цинка:



$$2Na[Au(CN)_2] + Zn = Na_2[Zn(CN)_4] + 2Au.$$

§ 17.3. Подгруппа цинка

Подгруппа цинка (побочная подгруппа II группы) включает элементы *цинк* (Zn), *кадмий* (Cd), *ртуть* (Hg).

Таблица 17.2

Свойства элементов подгруппы цинка

Атомный номер	Название	Электронная конфигурация	Степень окисления	ρ, г/см³	$t_{пл}$, °C	$t_{кип}$, °C
30	Цинк (Zn)	$[Ar]3d^{10}4s^2$	+2	7,1	419	907
48	Кадмий (Cd)	$[Kr]4d^{10}5s^2$	+2	8,7	321	767
80	Ртуть (Hg)	$[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^2$	+1, +2	13,55	–38,9	357

Простые вещества. В металлическом состоянии Zn, Cd и Hg — серебристо-белые вещества, все они довольно легкоплавки и летучи, а ртуть — единственный жидкий при обычной температуре металл.

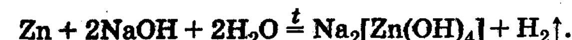
Химическая активность металлов подгруппы цинка уменьшается с увеличением атомного номера. Цинк и кадмий стоят в ряду напряжений до водорода, ртуть — после, поэтому большинство металлов вытесняет ртуть из растворов ее солей.

1. Соединения цинка.

Цинк — *амфотерный* металл, он растворим в кислотах и при нагревании в щелочах:



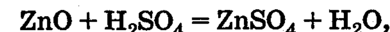
$$Zn + 2HCl = ZnCl_2 + H_2\uparrow,$$



$$Zn + 2NaOH + 2H_2O \overset{t}{=} Na_2[Zn(OH)_4] + H_2\uparrow.$$

Кадмий и ртуть неспособны растворяться в растворах щелочей: кадмий — из-за слабой склонности к комплексообразованию, ртуть — из-за нестабильности $Hg(OH)_2$.

Оксид цинка ZnO — типичный *амфотерный* оксид, способный реагировать как с кислотами, так и с основаниями:

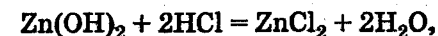


$$ZnO + H_2SO_4 = ZnSO_4 + H_2O,$$



$$ZnO + 2NaOH + H_2O = Na_2[Zn(OH)_4].$$

Гидроксид цинка $Zn(OH)_2$, как и оксид, проявляет *амфотерные* свойства. Он нерастворим в воде, но растворяется в кислотах и щелочах:



$$Zn(OH)_2 + 2HCl = ZnCl_2 + 2H_2O,$$



$$Zn(OH)_2 + 2NaOH = Na_2[Zn(OH)_4].$$

2. Соединения ртути.

Находясь в ряду напряжений после водорода, ртуть растворяется в кислотах-окислителях:

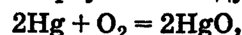


$$Hg + 4HNO_3(\text{конц}) = Hg(NO_3)_2 + 2NO_2\uparrow + 2H_2O.$$

В отличие от цинка ртуть в своих соединениях проявляет степень окисления +1 и +2.

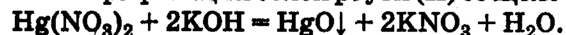
Оксид ртути (II) HgO — вещество красного или желтого цвета, обладающее основными свойствами.

Цвет оксида ртути зависит от химической предыстории его получения. *Красная* модификация образуется при нагревании ртути на воздухе:



$$2Hg + O_2 = 2HgO,$$

желтая — при реакции солей ртути (II) со щелочами:



$$Hg(NO_3)_2 + 2KOH = HgO\downarrow + 2KNO_3 + H_2O.$$

Соединения одновалентной ртути содержат ион Hg_2^{2+}. Их получают взаимодействием соединений двухвалентной ртути с избытком металла:



$$Hg(NO_3)_2 + Hg = Hg_2(NO_3)_2.$$

Известно очень мало соединений одновалентной ртути, потому что они склонны к реакциям диспропорционирования:



$$Hg_2^{2+} = Hg^{2+} + Hg.$$

§ 17.4. Подгруппа скандия

Подгруппа скандия (побочная подгруппа III группы) содержит элементы: *скандий* (Sc), *иттрий* (Y), *лантан* (La), *актиний* (Ac).

Таблица 17.3

Свойства элементов подгруппы скандия

Атомный номер	Название	Электронная конфигурация	Степени окисления	ρ, г/см^3	$t_{пл}$, °C	$t_{кип}$, °C
21	Скандий (Sc)	$[Ar]3d4s^2$	+3	3,0	1539	2700
39	Иттрий (Y)	$[Kr]4d5s^2$	+3	4,47	1525	3025
57	Лантан (La)	$[Xe]5d6s^2$	+3	6,16	920	3470
89	Актиний (Ac)	$[Rn]6d7s^2$	+3	10,1	1040	—

Простые вещества. Все элементы подгруппы скандия — активные металлы. В ряду Sc — Y — La — Ac химическая активность возрастает. Простые вещества по своей активности уступают только щелочным и щелочно-земельным металлам. В электрохимическом ряду напряжений все металлы подгруппы скандия находятся далеко впереди водорода. Скандий из-за пассивирования не взаимодействует с водой, лантан при обычных условиях медленно разлагает воду:



$$2La + 6H_2O = 2La(OH)_3 + 3H_2\uparrow.$$

Гидроксиды. В ряду Sc — Y — La — Ac увеличивается основой характер гидроксидов $R(OH)_3$. $Sc(OH)_3$ — *амфотерный* гидроксид, $La(OH)_3$ — сильное основание. Все гидроксиды представляют собой белые кристаллические вещества, разлагающиеся при нагревании на соответствующий оксид и воду.

Оксиды (R_2O_3) — тугоплавкие белые кристаллические вещества. Активность их взаимодействия с водой увеличивается с ростом атомного номера элемента.

Лантаноиды. В шестом периоде в подгруппу скандия входит 14 элементов, свойства которых очень похожи на свойства лантана. В группу лантаноидов (лантанидов) входят элементы с атомными номерами 58—71: *церий* (Ce), *празеодим* (Pr), *неодим* (Nd), *прометий* (Pm), *самарий* (Sm), *европий* (Eu), *гадолиний* (Gd), *тербий* (Tb), *диспрозий* (Dy), *гольмий* (Ho), *эрбий* (Er), *тулий* (Tm), *иттербий* (Yb) и *лютеций* (Lu). По мере увеличения заряда ядра у лантаноидов происходит заполнение 4*f*-подоболочки. Вместе с элементами Sc, Y и La они составляют группу *редкоземельных элементов* (РЗЭ).

Все лантаноиды — типичные металлы серебристо-белого цвета. Они пластичны, хорошо проводят электричество. Наиболее характерная степень окисления для подгруппы редкоземельных элементов +3, известны также степени окисления +2 (Sm, Eu, Tm, Yb) и +4 (Ce, Pr, Nd, Tb, Dy).

Все РЗЭ, будучи активными металлами, растворяются в обычных кислотах и реагируют с водой с выделением H_2 и образованием нерастворимых гидроксидов $R(OH)_3$. При нагревании они реагируют с кислородом и галогенами.

Из солей лантаноидов хорошо растворимы в воде: хлориды, нитраты, сульфаты, трудно растворимы — карбонаты, фосфаты.

Актиноиды. В 7-м периоде Периодической системы в III группу входит семейство из 14 радиоактивных элементов (атомные номера 90—103): *торий* (Th), *протактиний* (Pa), *уран* (U), *нептуний* (Np), *плутоний* (Pu), *америций* (Am), *кюрий* (Cm), *берклий* (Bk), *калифорний* (Cf), *эйнштейний* (Es), *фермий* (Fm), *менделевий* (Md), *нобелий* (No) и *лоуренсий* (Lr).

Поскольку свойства этих элементов очень похожи на свойства актиния, их объединили в семейство актиноидов (актинидов). У элементов-актиноидов по мере увеличения заряда ядра происходит заполнение 5*f*-подоболочки.

Все актиноиды — тяжелые металлы серебристо-белого цвета.

Простые вещества актиноидов химически очень активны. На воздухе они постепенно окисляются кислородом и азотом. При нагревании взаимодействуют с галогенами.

Для актиноидов характерно разнообразие степеней окисления (от +2 до +7 у разных элементов). Наиболее устойчивые степени окисления: +4 (Th, Pu), +5 (Pa, Np), +6 (U), +2 (No), +3 (остальные элементы).

§ 17.5. Подгруппа титана

В подгруппу титана (побочную подгруппу IV группы) входят элементы *титан* (Ti), *цирконий* (Zr), *гафний* (Hf).

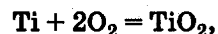
Таблица 17.4

Свойства элементов подгруппы титана

Атомный номер	Название	Электронная конфигурация	Степень окисления	ρ, г/см³	$t_{пл}$, °C	$t_{кип}$, °C
22	Титан (Ti)	$[Ar]3d^24s^2$	+2, +3, +4	4,50	1668	3330
40	Цирконий (Zr)	$[Kr]4d^25s^2$	+2, +3, +4	6,45	1855	4340
72	Гафний (Hf)	$[Xe]4f^{14}5d^26s^2$	+3, +4	13,1	2220	4600

Простые вещества. Все элементы подгруппы титана – серебристо-белые, тугоплавкие металлы. Титан относится к легким металлам, цирконий и гафний – к тяжелым. В порошкообразном состоянии они способны растворять значительные количества водорода.

Химические свойства. При обычных условиях простые вещества коррозионно устойчивы из-за наличия плотной оксидной пленки. При нагревании их химическая активность сильно возрастает. Они способны реагировать с кислородом, азотом, галогенами, образуя при этом соединения, в которых степень окисления элементов +4:



$$Ti + 2O_2 = TiO_2,$$



$$Zr + 2Cl_2 = ZrCl_4.$$

В азотной кислоте все металлы подгруппы титана *пассивируются*. Все металлы в раздробленном состоянии растворяются в плавиковой кислоте с образованием фторидных комплексов:



$$Э + 6HF = H_2[ЭF_6] + 2H_2\uparrow.$$

С увеличением атомного номера элемента основной характер оксидов RO_2 и гидроксидов $R(OH)_4$ возрастает.

Применение. Титан благодаря высокой термической и коррозионной устойчивости является очень важным конструкционным материалом. Он используется для строительства корпусов самолетов и подводных лодок.

§ 17.6. Подгруппа ванадия

Подгруппа ванадия (побочная подгруппа V группы) состоит из элементов: *ванадий* (V), *ниобий* (Nb), *тантал* (Ta).

Таблица 17.5

Свойства элементов подгруппы ванадия

Атомный номер	Название	Электронная конфигурация	Степень окисления	ρ, г/см³	$t_{пл}$, °C	$t_{кип}$, °C
23	Ванадий (V)	$[Ar]3d^3 4s^2$	+2, +3, +4, +5	5,96	1900	3400
41	Ниобий (Nb)	$[Kr]4d^4 5s$	+2, +3, +4, +5	8,57	2470	4760
73	Тантал (Ta)	$[Xe]4f^{14}5d^3 6s^2$	+2, +3, +4, +5	16,6	3015	5500

Простые вещества. Все металлы подгруппы ванадия — серые тугоплавкие вещества. В обычных условиях простые вещества отличаются высокой химической стойкостью.

Химические свойства. Ванадий на холоду растворяется лишь в царской водке и концентрированной плавиковой кислоте, ниобий и тантал — в смеси HF и HNO_3 с образованием анионных комплексов:



$$3Ta + 5HNO_3 + 21HF = 3H_2[TaF_7] + 5NO + 10H_2O.$$

Ванадий, ниобий, тантал взаимодействуют при сплавлении со щелочами в присутствии окислителей

с образованием анионных комплексов, отвечающих их высшей степени окисления:



$$4Э + 5O_2 + 12KOH = 4K_3[ЭO_4] + 6H_2O.$$

При увеличении степени окисления от +2 до +5 увеличивается кислотный характер оксидов и гидроксидов элементов подгруппы ванадия.

Устойчивость высших степеней окисления растет в ряду V — Nb — Ta. Для ванадия наиболее устойчива степень окисления +4 (из-за образования *иона ванадила* VO^{2+}), для ниобия и тантала устойчива степень +5. Соединения элементов в низших степенях окисления +2 и +3 характерны в основном для ванадия, но устойчивость их крайне низка.

§ 17.7. Подгруппа хрома

Подгруппу хрома (побочную подгруппу VI группы) составляют элементы *хром* (Cr), *молибден* (Mo), *вольфрам* (W). Электронная оболочка изолированных нейтральных атомов хрома и молибдена имеет некоторые особенности: на предвнешнем $(n-1)d$-уровне находятся пять электронов за счет «перескока» одного электрона с наружного ns-уровня, на котором остался единственный неспаренный электрон. Образовавшаяся $(n-1)d^5$-конфигурация характеризуется повышенной устойчивостью. У нейтрального атома вольфрама электроны, находящиеся на $6s$-подуровне, не распариваются из-за повышенной устойчивости этой пары (иногда $6s^2$-электроны называют *инертной* парой).

Таблица 17.6

Свойства элементов подгруппы хрома

Атомный номер	Название	Электронная конфигурация	Степень окисления	ρ, г/см^3	$t_{пл}$, °C	$t_{кип}$, °C
24	Хром (Cr)	$[Ar]3d^54s$	+1, +2, +3, +4, +5, +6	7,2	1890	2680
42	Молибден (Mo)	$[Kr]4d^55s$	+1, +2, +3, +4, +5, +6	10,2	2620	4800
74	Вольфрам (W)	$[Xe]4f^{14}5d^46s^2$	+1, +2, +3, +4, +5, +6	19,3	3380	5900

Простые вещества подгруппы хрома — серовато-белые блестящие металлы. С увеличением атомного номера растут температуры плавления и кипения. Вольфрам является самым тугоплавким из металлов. На свойства металлов большое влияние оказывают примеси; чистый хром является очень пластичным металлом, а технический (с примесями) — очень твердым.

Химические свойства. Как и в других подгруппах d-элементов, химическая активность в ряду Cr—Mo—W существенно уменьшается. Хром растворяется в разбавленных соляной и серной кислотах:



$$Cr + 2HCl = CrCl_2 + H_2\uparrow \text{ (без доступа воздуха)},$$



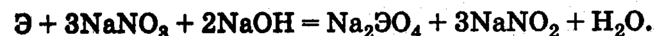
$$Cr + H_2SO_4 = CrSO_4 + H_2\uparrow \text{ (без доступа воздуха)},$$

а молибден и вольфрам — лишь в горячей смеси азотной и плавиковой кислот:



$$Э + 2HNO_3 + 8HF = H_2[ЭF_8] + 2NO\uparrow + 4H_2O.$$

Молибден и вольфрам взаимодействуют при сплавлении со щелочами в присутствии окислителя с образованием анионных комплексов:



$$Э + 3NaNO_3 + 2NaOH = Na_2ЭO_4 + 3NaNO_2 + H_2O.$$

В холодных концентрированных азотной и серной кислотах хром пассивируется. При нагревании эти кислоты растворяют хром:



$$2Cr + 6H_2SO_{4(конц)} = Cr_2(SO_4)_3 + 3SO_2\uparrow + 6H_2O,$$



$$Cr + 6HNO_{3(конц)} = Cr(NO_3)_3 + 3NO_2\uparrow + 3H_2O.$$

Соединения хрома. Соли двухвалентного хрома получают, действуя на металл кислотами-неокислителями (например, HHal). Для предотвращения окисления кислородом воздуха полученных солей в реакционный сосуд дополнительно вводят какой-либо легкокипящий органический растворитель (например, бензол), пары которого заполняют весь сосуд и препятствуют проникновению воздуха. Водные растворы солей хрома (II) окрашены в голубой цвет.

Если не принять меры по предотвращению окисления, то через некоторое время появляется зеленое окрашивание раствора, свидетельствующее об образовании гидратированного иона Cr^{3+}:



$$4CrCl_2 + O_2 + 4HCl = 4CrCl_3 + 2H_2O.$$

Отсутствие кислорода не всегда позволяет избежать окисления хрома. Если в системе присутствует вода, то соли Cr^{2+} восстанавливают ее, переходя при этом в соли Cr^{3+}:



$$2CrCl_2 + 2H_2O = 2Cr(OH)Cl_2 + H_2\uparrow.$$

Оксид хрома (II) (CrO) и *гидроксид хрома* (II) $Cr(OH)_2$. Кислородные соединения хрома в низшей степени окисления имеют основной характер и реагируют с кислотами и кислотными оксидами. Для получения гидроксида хрома (II) используют обменные реакции:



$$CrCl_2 + 2NaOH = Cr(OH)_2\downarrow + 2NaCl.$$

Чистый $Cr(OH)_2$ окрашен в желтый цвет, но со временем он темнеет из-за окисления хрома. При термическом разложении гидроксида получается черный оксид хрома CrO.

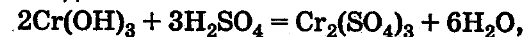
Все водные растворы солей хрома (II) окрашены в сине-голубой цвет из-за образования гидратированного иона $[Cr(H_2O)_6]^{2+}$.

Соединения хрома (III). Трехвалентное состояние является наиболее устойчивым для хрома, все хромсодержащие минералы содержат хром именно в этой степени окисления. Химия солей хрома (III) похожа на химию солей алюминия. При действии на соли хрома (III) растворами щелочей образуется *гидроксид хрома* (III) $Cr(OH)_3$ (осадок зеленого цвета):



$$Cr_2(SO_4)_3 + 6NaOH = 2Cr(OH)_3\downarrow + 3Na_2SO_4.$$

Как и гидроксид алюминия, гидроксид хрома (III) обладает *амфотерными* свойствами и взаимодействует с кислотами, основаниями, кислотными и основными оксидами:

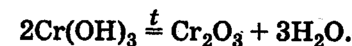


$$2Cr(OH)_3 + 3H_2SO_4 = Cr_2(SO_4)_3 + 6H_2O,$$



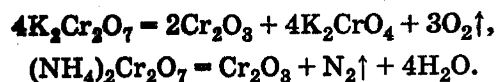
$$Cr(OH)_3 + KOH = K[Cr(OH)_4].$$

Оксид хрома (III) Cr_2O_3 образуется при прокаливании $Cr(OH)_3$:



$$2Cr(OH)_3 \overset{t}{=} Cr_2O_3 + 3H_2O.$$

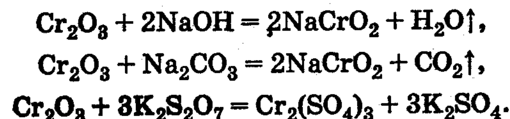
Cr_2O_3 — зеленые кристаллы, практически не растворимые в воде. Cr_2O_3 может быть также получен при прокаливании дихроматов калия и аммония:



$$4K_2Cr_2O_7 = 2Cr_2O_3 + 4K_2CrO_4 + 3O_2\uparrow,$$

$$(NH_4)_2Cr_2O_7 = Cr_2O_3 + N_2\uparrow + 4H_2O.$$

Cr_2O_3 — типичный *амфотерный* оксид. При сплавлении Cr_2O_3 со щелочами, содой и некоторыми солями получаются соединения Cr^{+3} — *хромиты*, растворимые в воде:



$$Cr_2O_3 + 2NaOH = 2NaCrO_2 + H_2O\uparrow,$$

$$Cr_2O_3 + Na_2CO_3 = 2NaCrO_2 + CO_2\uparrow,$$

$$Cr_2O_3 + 3K_2S_2O_7 = Cr_2(SO_4)_3 + 3K_2SO_4.$$

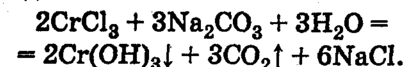
В зависимости от условий (температуры, концентрации и pH среды) изменяется состав гидратированных комплексов хрома (III), это приводит к изменению окраски водных растворов солей от зеленой до фиолетовой:

$[Cr(H_2O)_4Cl_2]Cl \cdot 2H_2O$	$[Cr(H_2O)_5Cl]Cl_2 \cdot H_2O$	$[Cr(H_2O)_6]Cl_3$
Темно-зеленый	Светло-зеленый	Фиолетовый

Такой вид *изомерии*, обусловленный неодинаковым распределением молекул воды и внешнесферных ионов между внутренней и внешней сферами комплексных соединений, называется *гидратной изомерией*.

Как и в случае алюминия, невозможно получение в водных растворах карбоната, силиката, сульфида и

сульфита Cr^{3+}, поскольку эти соли полностью гидролизуются водой:



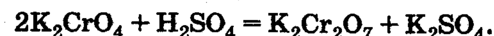
$$2CrCl_3 + 3Na_2CO_3 + 3H_2O =$$
$$= 2Cr(OH)_3\downarrow + 3CO_2\uparrow + 6NaCl.$$

Оксид хрома (VI) (CrO_3) представляет собой ярко-красные кристаллы, легко растворимые в воде с образованием *хромовой кислоты* H_2CrO_4. CrO_3 является типичным кислотным оксидом, при взаимодействии со щелочами он образует соли *хроматы*, содержащие ион CrO_4^{2-}, окрашенные в желтый цвет:



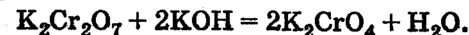
$$CrO_3 + 2KOH = K_2CrO_4 + H_2O.$$

В кислой среде хроматы превращаются в оранжевые *дихроматы*, содержащие ион $Cr_2O_7^{2-}$:



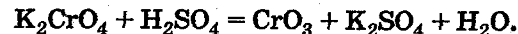
$$2K_2CrO_4 + H_2SO_4 = K_2Cr_2O_7 + K_2SO_4.$$

В щелочной среде эта реакция протекает в обратном направлении:



$$K_2Cr_2O_7 + 2KOH = 2K_2CrO_4 + H_2O.$$

Для *получения оксида* CrO_3 используют подкисление концентрированной серной кислотой растворов дихроматов или хроматов:



$$K_2CrO_4 + H_2SO_4 = CrO_3 + K_2SO_4 + H_2O.$$

Все соединения хрома (VI) — сильные *окислители*, в окислительно-восстановительных реакциях они переходят в производные Cr (III). В кислой среде образуются соли Cr^{3+}, в нейтральной — гидроксид хрома $Cr(OH)_3$, в щелочной — производные анионного комплекса $[Cr(OH)_6]^{3-}$.

§ 17.8. Подгруппа марганца

Побочную подгруппу VII группы составляет *подгруппа марганца*. В нее входят элементы *марганец* (Mn), *технеций* (Tc) и *рений* (Re).

Таблица 17.7

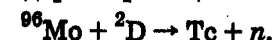
Свойства элементов подгруппы марганца

Атомный номер	Название	Электронная конфигурация	Степень окисления	ρ, г/см^3	$t_{пл}$, °C	$t_{кип}$, °C
25	Марганец (Mn)	$[Ar]3d^5 4s^2$	+2, +3, +4, +5, +6, +7	7,44	1245	2080
43	Технеций (Tc)	$[Kr]4d^5 5s^2$	+2, +3, +4, +5, +6, +7	11,49	2200	4600
75	Рений (Re)	$[Xe]4f^{14} 5d^5 6s^2$	+3, +4, +5, +6, +7	21,04	3190	5600

Простые вещества. Элементы подгруппы марганца имеют наполовину заполненный *d*-подуровень, что является устойчивой электронной конфигурацией. Степень окисления +2, соответствующая потере двух *s*-электронов, характерна только для марганца. Для его тяжелых аналогов наиболее устойчивой является высшая степень окисления +7.

Все элементы подгруппы марганца — серебристо-белые, тугоплавкие металлы. Марганец входит в число 26 наиболее распространенных элементов. Рений — очень редкий и рассеянный элемент. Технеций не существует в природе.

Впервые технеций получили искусственным путем в 1940 г. по ядерной реакции:



$$^{96}Mo + {}^{2}D \rightarrow Tc + n.$$

Химические свойства. Химическая активность простых веществ в ряду Mn — Tc — Re уменьшается. Марганец — довольно активный металл, находится в ряду напряжений до водорода, Tc и Re — после него. Mn растворяется в разбавленных соляной и серной кислотах, а технеций и рений реагируют лишь с азотной кислотой:

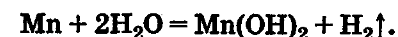


$$Mn + H_2SO_4 = MnSO_4 + H_2\uparrow,$$



$$3Tc + 7HNO_3 = 3HTcO_4 + 7NO\uparrow + 2H_2O.$$

В мелкораздробленном состоянии марганец легко окисляется при нагревании кислородом, галогенами, азотом, серой, взаимодействует с водой с вытеснением водорода:

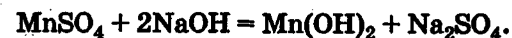


$$Mn + 2H_2O = Mn(OH)_2 + H_2\uparrow.$$

В компактном состоянии марганец довольно устойчив на воздухе из-за наличия плотной оксидной пленки, препятствующей дальнейшему разрушению металла.

Марганец пассивируется холодной азотной кислотой.

Соединения марганца. *Гидроксид* (II) $Mn(OH)_2$ получают действием растворов щелочей на растворы солей марганца (II):



$$MnSO_4 + 2NaOH = Mn(OH)_2 + Na_2SO_4.$$

Гидроксид марганца представляет собой малорастворимое в воде вещество белого цвета, по своим хи-

мическим свойствам очень похожее на гидроксид магния. При термическом разложении $Mn(OH)_2$ получается оксид MnO, вещество серо-зеленого цвета. Кислородные соединения марганца в степени окисления +2 проявляют преимущественно основные свойства.

При действии окислителей производные Mn (II) проявляют свойства сильных *восстановителей*, меняя степень окисления марганца до +4, +6 или +7 в зависимости от среды и силы окислителя.

Оксид марганца (IV) MnO_2 представляет собой коричнево-черные кристаллы, нерастворимые в воде. Он существует в природе в виде минерала *пиролюзита*.

В лаборатории MnO_2 получают при термическом **разложении нитрата марганца (II):**



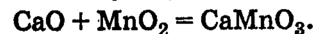
$$Mn(NO_3)_2 \xrightarrow{t} MnO_2 + 2NO_2.$$

MnO_2 — **сильный *окислитель***, который окисляет концентрированную соляную кислоту до хлора:



$$MnO_2 + 4HCl = MnCl_2 + Cl_2\uparrow + 2H_2O.$$

MnO_2 проявляет *амфотерные* свойства. При сплавлении со щелочами или основными оксидами образуются соответствующие *манганиты*:

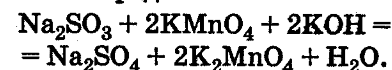


$$CaO + MnO_2 = CaMnO_3.$$

Известны соли марганца (IV), в которых он является катионом: например, сульфат состава $Mn(SO_4)_2$.

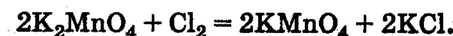
При взаимодействии с более сильными окислителями соединения марганца (IV) образуют производные Mn (VI) и Mn (VII).

Соединения марганца (VI) немногочисленны и малоустойчивы, наиболее известное из них — ***манганат*** калия K_2MnO_4 — вещество темно-зеленого цвета, образующееся при восстановлении перманганата калия в щелочной среде:



$$Na_2SO_3 + 2KMnO_4 + 2KOH = \\ = Na_2SO_4 + 2K_2MnO_4 + H_2O.$$

Соединения марганца (VII). При действии сильных окислителей манганаты превращаются в *перманганаты*:



$$2K_2MnO_4 + Cl_2 = 2KMnO_4 + 2KCl.$$

Высшую степень окисления +7 марганец проявляет в оксиде и солях *марганцовой кислоты* $HMnO_4$ — *перманганатах*.

Оксид марганца (VII) Mn_2O_7 представляет собой темно-зеленую маслянистую жидкость. Его получают действием концентрированной серной кислоты на водные растворы перманганатов:



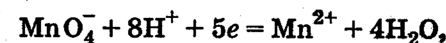
$$2KMnO_4 + H_2SO_4 = Mn_2O_7 + K_2SO_4 + H_2O.$$

Mn_2O_7 — типичный кислотный оксид. При растворении Mn_2O_7 в щелочах образуются соли перманганаты, содержащие анион (MnO_4^-):



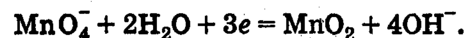
$$Mn_2O_7 + 2KOH = 2KMnO_4.$$

Перманганат калия $KMnO_4$ — растворимое в воде вещество фиолетового цвета. Это один из самых сильных окислителей. В кислой среде $KMnO_4$ восстанавливается до Mn^{2+}:



$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e = Mn^{2+} + 4H_2O,$$

в щелочной среде — до K_2MnO_4, в нейтральной — до MnO_2:



$$MnO_4^- + 2H_2O + 3e = MnO_2 + 4OH^-.$$

При нагревании перманганаты распадаются с выделением кислорода:



$$2KMnO_4 = K_2MnO_4 + MnO_2 + O_2\uparrow.$$

§ 17.9. Семейство железа

Семейство железа составляют элементы побочной подгруппы VIII группы Периодической системы *железо* (Fe), *кобальт* (Co), *никель* (Ni).

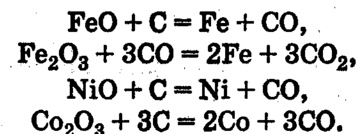
Таблица 17.8

Свойства элементов семейства железа

Атомный номер	Название	Электронная конфигурация	Степень окисления	ρ, г/см³	$t_{пл}$, °C	$t_{кип}$, °C
26	Железо (Fe)	$[Ar]3d^64s^2$	+2, +3, +6	7,87	1536	3070
27	Кобальт (Co)	$[Ar]3d^74s^2$	+2, +3	8,84	1493	2880
28	Никель (Ni)	$[Ar]3d^84s^2$	+1, +2, +3, +4	8,91	1455	2800

Простые вещества. Железо представляет собой серебристо-белый, мягкий металл; кобальт — серый, очень вязкий металл; никель — серебристо-белый, прочный металл.

Чистые металлы получают восстановлением углем или оксидом углерода (II) соответствующих оксидов:



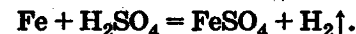
$$FeO + C = Fe + CO,$$
$$Fe_2O_3 + 3CO = 2Fe + 3CO_2,$$
$$NiO + C = Ni + CO,$$
$$Co_2O_3 + 3C = 2Co + 3CO.$$

1. Железо и его соединения. Железо — металл средней активности. При нагревании он реагирует почти со всеми неметаллами, чаще всего образуя производные Fe^{3+}; в присутствии влаги железо способно реагировать с кислородом и в обычных условиях (ржавление):



$$4Fe + 3O_2 + 6H_2O = 4Fe(OH)_3.$$

В отсутствие кислорода при взаимодействии с кислотами-неокислителями образуются соли Fe^{2+}:



$$Fe + H_2SO_4 = FeSO_4 + H_2\uparrow.$$

В холодных концентрированных азотной и серной кислотах железо пассивируется, а при нагревании растворяется с образованием солей железа (III):



$$2Fe + 6H_2SO_{4(конц)} = Fe_2(SO_4)_3 + 3SO_2\uparrow + 6H_2O,$$



$$Fe + 6HNO_{3(конц)} = Fe(NO_3)_3 + 3NO_2\uparrow + 3H_2O.$$

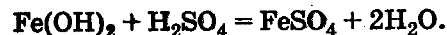
В обычных условиях железо не растворяется в растворах щелочей.

Гидроксид железа (II) $Fe(OH)_2$ образуется при действии растворов щелочей на соли железа (II) без доступа воздуха:



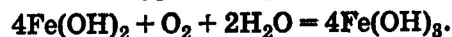
$$FeSO_4 + 2NaOH = Fe(OH)_2\downarrow + Na_2SO_4.$$

$Fe(OH)_2$ — вещество белого цвета, проявляет свойства слабого основания, растворимо в сильных кислотах:



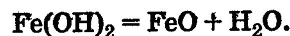
$$Fe(OH)_2 + H_2SO_4 = FeSO_4 + 2H_2O.$$

При стоянии на воздухе $Fe(OH)_2$ быстро темнеет из-за образования бурого гидроксида $Fe(OH)_3$:



$$4Fe(OH)_2 + O_2 + 2H_2O = 4Fe(OH)_3.$$

При прокаливании $Fe(OH)_2$ образуется *оксид железа* (II) FeO:



$$Fe(OH)_2 = FeO + H_2O.$$

Соединения железа (II) — сильные *восстановители*, они легко превращаются в соединения железа (III) под действием окислителей:



$$3Fe(NO_3)_2 + 4HNO_3 = 3Fe(NO_3)_3 + NO + 2H_2O.$$

Для железа (II) очень устойчивы цианидные комплексы (*цианоферраты* (II)). Наиболее известным из них является гексацианоферрат (II) калия — *желтая кровяная соль.*

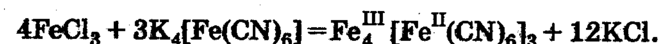
Желтая кровяная соль (гексацианоферрат (II) калия — $K_4[Fe(CN)_6]$) известна с середины XVIII века. Первоначально ее получали сплавлением отходов скотобоен (например, крови животных, копыт, кож и т. п.) с поташем (K_2CO_3) и железными обрезками. После остывания расплава и выщелачивания его водой получали желтую кровяную соль.

Сейчас гексацианоферрат (II) калия получают, действуя избытком KCN на соли двухвалентного железа:



$$FeCl_2 + 6KCN = K_4[Fe(CN)_6] + 2KCl.$$

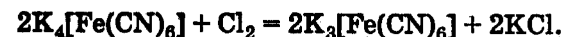
При добавлении к раствору солей трехвалентного железа раствора желтой кровяной соли образуется темно-синий осадок, называемый *берлинской* или *прусской лазурью*:



$$4FeCl_3 + 3K_4[Fe(CN)_6] = Fe_4^{III}[Fe^{II}(CN)_6]_3 + 12KCl.$$

Это — качественная реакция на соли Fe^{3+}.

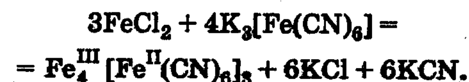
Если на желтую кровяную соль подействовать окислителем (хлором, перманганатом калия), то получается комплексная соль трехвалентного железа гексацианоферрат (III) калия — $K_3[Fe(CN)_6]$, которая окрашена в красный цвет и называется *красной кровяной солью*:



$$2K_4[Fe(CN)_6] + Cl_2 = 2K_3[Fe(CN)_6] + 2KCl.$$

Красная кровяная соль менее устойчива, чем желтая, и поэтому очень ядовита.

При взаимодействии растворов солей двухвалентного железа с красной кровяной солью образуется темно-синий осадок, называемый *турнбуллевой синью*:



$$3FeCl_2 + 4K_3[Fe(CN)_6] =$$
$$= Fe_4^{III}[Fe^{II}(CN)_6]_3 + 6KCl + 6KCN.$$

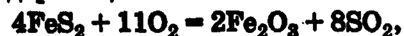
Это — качественная реакция на соли Fe^{2+}.

Турнбуллева синь и берлинская лазурь плохо растворимы в воде, что затрудняет их использование в виде красок. Для повышения растворимости гексацианоферратов вводят калий вплоть до состава $KFe[Fe(CN)_6]$ (последнее соединение называется растворимой берлинской лазурью). По мере увеличения

содержания калия цвет соединений меняется от темно- до светло-синего.

Положение ионов Fe^{III} и Fe^{II}, входящих в состав берлинской лазури и турнбуллевой сини, неравноценно по отношению к цианидным группам. Ионы Fe^{II} размещаются между атомами углерода, а ионы Fe^{III} — между атомами азота. Хотя состав, структура и кристаллические решетки берлинской лазури и турнбуллевой сини идентичны, различные исторические названия продолжают сохраняться, отражая химию ионов железа в различных степенях окисления.

Оксид железа (III) Fe_2O_3 имеет цвет от темно-красного до черного цвета в зависимости от химической и термической предыстории. Он образуется при сжигании сульфидов железа и термическом разложении кислородсодержащих солей железа:



$$4FeS_2 + 11O_2 = 2Fe_2O_3 + 8SO_2,$$



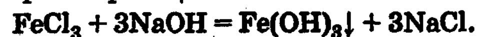
$$4FeSO_4 \overset{t}{=} 2Fe_2O_3 + 4SO_2 + O_2.$$

Fe_2O_3 обладает слабо *амфотерными* свойствами. Он растворяется в растворах кислот, при сплавлении взаимодействует со щелочами и карбонатами с образованием *ферритов*:



$$Na_2CO_3 + Fe_2O_3 = 2NaFeO_2 + CO_2.$$

Гидроксид железа (III) $Fe(OH)_3$ образуется при действии растворов щелочей на соли железа (III):



$$FeCl_3 + 3NaOH = Fe(OH)_3\downarrow + 3NaCl.$$

$Fe(OH)_3$ — слабо *амфотерное* основание. Он растворяется в растворах кислот с образованием солей

гидратированного иона $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$, а свежеполученный — и в растворах оснований с образованием *гексагидроксоферратов* типа $M^{I}_3[Fe(OH)_6]$.

Соединения железа (III) — слабые *окислители*, они реагируют с сильными восстановителями, поэтому в растворе нельзя получить иодид и сульфид железа (III):



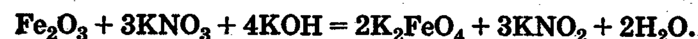
$$2FeCl_3 + H_2S = S + 2FeCl_2 + 2HCl,$$



$$2FeCl_3 + 6KI = 2FeI_2 + I_2 + 6KCl.$$

Растворимые соли железа (II) и (III) в воде сильно гидролизованы с образованием кислой среды из-за слабоосновных свойств соответствующих гидроксидов.

При сплавлении оксида железа (III) с нитратом калия в щелочной среде образуется *оксоферрат* калия, содержащий ион железа в степени окисления +6:



$$Fe_2O_3 + 3KNO_3 + 4KOH = 2K_2FeO_4 + 3KNO_2 + 2H_2O.$$

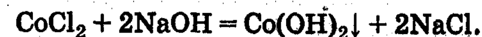
2. Кобальт и его соединения. Кобальт менее активен химически, чем железо. Он легко растворяется в кислотах-окислителях и медленно в обычных кислотах:



$$Co + 2HCl = CoCl_2 + H_2\uparrow.$$

В отличие от железа в простых соединениях у кобальта наиболее устойчива степень окисления +2, а в комплексных устойчива степень +3.

Гидроксид кобальта (II) $Co(OH)_2$ образуется при действии щелочей на соли кобальта (II):



$$CoCl_2 + 2NaOH = Co(OH)_2\downarrow + 2NaCl.$$

$Co(OH)_2$ — слабое основание розового цвета, растворимое в сильных кислотах:



$$Co(OH)_2 + 2HNO_3 = Co(NO_3)_2 + 2H_2O.$$

Оксид кобальта (II) CoO — вещество оливково-зеленого цвета, получают прямым окислением металла или при прокаливании $Co(OH)_2$:

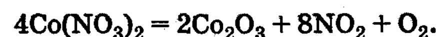


$$Co(OH)_2 = CoO + H_2O.$$

Оксид кобальта (III) Co_2O_3 получают из соединений кобальта (II) при окислении или при прокаливании кислородсодержащих солей кобальта (II):



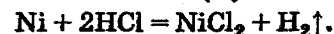
$$4CoCl_2 + 4HCl + O_2 = 4CoCl_3 + 2H_2O,$$



$$4Co(NO_3)_2 = 2Co_2O_3 + 8NO_2 + O_2.$$

Соединения кобальта (III) очень нестабильны и являются довольно сильными *окислителями*.

3. Никель и его соединения. По химической активности никель несколько уступает железу и кобальту. Он легко растворяется в разбавленной азотной кислоте и медленно — в соляной и серной кислотах с образованием солей Ni (II):



$$Ni + 2HCl = NiCl_2 + H_2\uparrow.$$

Для никеля наиболее устойчива степень окисления +2. Оксид и гидроксид никеля — вещества зеленого цвета, проявляющие основные свойства.

§ 17.10. Платиновые металлы

Платиновые металлы — семейство из 6 химических элементов побочной подгруппы VIII группы периодической системы, включающее *рутений* (Ru), *родий* (Rh), *палладий* (Pd), *осмий* (Os), *иридий* (Ir),

платину (Pt). Оно подразделяется на две триады: *легкие* — триада палладия (Ru, Rh, Pd) и *тяжелые* — триада платины (Os, Ir, Pt).

Таблица 17.9

Свойства платиновых металлов

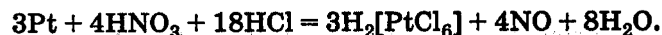
Атомный номер	Название	Электронная конфигурация	Степень окисления	ρ, г/см³	$t_{пл}$, °C	$t_{кип}$, °C
44	Рутений (Ru)	$[Kr]4d^75s^1$	+2, +3, +4, +5, +6, +7, +8	12,5	2334	4077
45	Родий (Rh)	$[Kr]4d^85s^1$	+1, +2, +3, +4, +6	12,4	1963	3727
46	Палладий (Pd)	$[Kr]4d^{10}$	+2, +3, +4	12,0	1554	2937
76	Осмий (Os)	$[Xe]4f^{14}5d^66s^2$	+2, +3, +4, +5, +6, +8	22,6	3027	5027
77	Иридий (Ir)	$[Xe]4f^{14}5d^76s^2$	+1, +2, +3, +4, +5, +6	22,7	2447	4380
78	Платина (Pt)	$[Xe]4f^{14}5d^96s^1$	+1, +2, +3, +4, +5, +6	21,4	1769	3800

Простые вещества. Все платиновые металлы представляют собой светло-серые, тугоплавкие, труднолетучие металлы. Pt и Pd — пластичные металлы, Os и Ru — хрупкие, Ir — прочный металл. Красивый внешний вид платиновых металлов обусловлен их инертностью (благородством).

Химические свойства. Платиновые металлы обладают высокой каталитической активностью в реак-

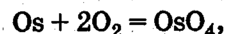
циях гидрирования, обусловленной высокой растворимостью водорода в них. Палладий способен растворить до 800 объемов водорода, платина — до 100.

Все платиновые металлы довольно инертны химически, особенно Pt. Они хорошо растворимы лишь в царской водке с образованием соответствующих хлоридных комплексов:

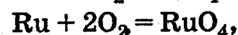


$$3Pt + 4HNO_3 + 18HCl = 3H_2[PtCl_6] + 4NO + 8H_2O.$$

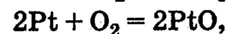
При окислении кислородом воздуха образуются оксиды различного состава:



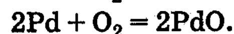
$$Os + 2O_2 = OsO_4,$$



$$Ru + 2O_2 = RuO_4,$$



$$2Pt + O_2 = 2PtO,$$



$$2Pd + O_2 = 2PdO.$$

При нагревании все платиновые металлы реагируют с хлором и фтором:



$$Pt + Cl_2 = PtCl_2, Os + 2Cl_2 = OsCl_4, 2Ru + 3Cl_2 = 2RuCl_3.$$

В растворах платиновые металлы существуют только в виде комплексных соединений.

Соединения платины используются в медицине в качестве препаратов, обладающих противоопухолевой активностью.

В 1969 году американский ученый Розенберг, изучая поведение кишечной палочки в растворе хлоридов аммония и натрия под действием электрического тока в присутствии платиновых электродов, обнаружил гибель кишечной палочки. Проанализировав состав раствора, образовавшегося после электрохими-

ческого эксперимента, Розенберг установил, что в растворе образовалось соединение *цис*-дихлор-диамминплатина:

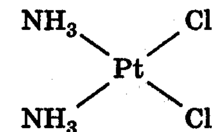


Схема строения *цис*-дихлор-диамминплатины

Розенберг предположил и в дальнейшем доказал, что *цис*-дихлор-диамминплатина обладает биологической активностью. Дальнейшие исследования подтвердили, что это активное вещество — уникальный противоопухолевый препарат.

Эта работа произвела настоящий переворот в научном мире. Было синтезировано около 10 000 комплексов двухвалентной платины, где изменялось азотсодержащее основание, анион, центральный атом, заряд и изомерия комплексов. Оказалось, что из двухвалентных комплексов платины наибольшей противоопухолевой активностью обладает комплекс, впервые обнаруженный американскими учеными, который сейчас известен во всем мире как цисплатин. *Цис*-изомер благодаря своим размерам и геометрии в отличие от транс- способен встраиваться в цепи ДНК, при этом ионы хлора из комплекса замещаются на атомы азота ДНК. Этот процесс препятствует репликации ДНК и приводит к торможению роста опухоли. Попытки заменить платину на другой металл показали, что именно платина образует устойчивые ковалентные связи с аммиаком и азотом, что и обусловливает эффективность препарата.

Глава 18. БЛАГОРОДНЫЕ ГАЗЫ

§ 18.1. Общая характеристика благородных газов

К благородным (или инертным) газам относятся элементы главной подгруппы VIII группы: *гелий* (He), *неон* (Ne), *аргон* (Ar), *криптон* (Kr), *ксенон* (Xe) и *радон* (Rn) (радиоактивный элемент). Каждый благородный газ завершает соответствующий период в Периодической системе и имеет устойчивый, заполненный внешний электронный уровень ns^2np^6.

В химии благородство инертных газов связывают с их химической неактивностью (инертностью), проявляющейся при взаимодействии с большинством веществ.

При сравнении первых потенциалов ионизации видно, что легче всего оторвать электрон от радона и тяжелее всего — от гелия. Причина этого состоит в значительном межэлектронном отталкивании, наблюдающемся у более тяжелого элемента — радона.

Все благородные газы состоят из одноатомных молекул. При обычных условиях — это газы без цвета и запаха. Их температуры плавления, кипения и растворимость в воде закономерно увеличиваются с увеличением атомного номера (табл. 18.1).

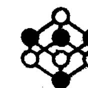


Таблица 18.1

Электронное строение и физические свойства благородных газов

Название	Электронная конфигурация	Радиус атома, нм	Потенциал ионизации, эВ	Степень окисления	$t_{пл}$, °C	$t_{кип}$, °C
Гелий (He)	$1s^2$	0,122	24,6		−272 (под давл.)	−269
Неон (Ne)	$[He]2s^22p^6$	0,160	21,6		−249	−246
Аргон (Ar)	$[Ne]3s^23p^6$	0,191	15,8		−189	−186
Криптон (Kr)	$[Ar]3d^{10}4s^24p^6$	0,198	14,0	+2, +4	−157	−153
Ксенон (Xe)	$[Kr]4d^{10}5s^25p^6$	0,209	12,1	+2, +4, +6, +8	−112	−108
Радон (Rn)	$[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^26p^6$	—	10,8	+2, +4, +6	−71	−65

При сравнении первых потенциалов ионизации видно, что легче всего оторвать электрон от радона и тяжелее всего — от гелия. Причина этого состоит в значительном межэлектронном отталкивании, наблюдающемся у более тяжелого элемента — радона.

Все благородные газы состоят из одноатомных молекул. При обычных условиях — это газы без цвета и запаха. Их температуры плавления, кипения и растворимость в воде закономерно увеличиваются с увеличением атомного номера (табл. 18.1).

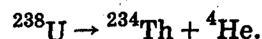
Получение. Все благородные газы, кроме радона, который практически отсутствует, входят в состав воздуха. Поэтому для получения почти всех инертных газов (кроме гелия) используют фракционную перегонку жидкого воздуха.

Гелий получают из вод некоторых минеральных источников, выделяющих газы, содержащие около 10% гелия. Гелий является одним из самых распространенных элементов во Вселенной: солнце примерно на 10% состоит из гелия, который образуется из водорода по реакции ядерного синтеза:



$$4\,^{1}H \rightarrow {}^{4}He + 2\beta^{+} + 2\bar{\nu}$$

(β^{+} — позитрон, $\bar{\nu}$ — антинейтрино). Впервые гелий был открыт в 1895 г. У. Рамзаем при спектральном анализе газов, выделяющихся при растворении в кислотах минерала клевенита, содержащего уран, иттрий, торий, свинец и железо. Уран, входящий в состав минерала, самопроизвольно распадается с образованием тория и гелия:



$${}^{238}U \rightarrow {}^{234}Th + {}^{4}He.$$

Аргон был открыт У. Рамзаем и Д. Рэлеем в 1894 г. при сравнении плотности азота, выделенного из воздуха и полученного при разложении нитрита аммония. Оказалось, что один литр азота, выделенного из воздуха, весит 1,257 г, а литр азота, полученного из нитрита аммония, весит 1,251 г. Этот результат означал, что в воздухе содержится примесь более тяжелого газа, который был выделен путем удаления азота и назван аргоном (от *греч.* недеятельный).

В 1898 г. Рамзай и Траверс при фракционной перегонке воздуха обнаружили целый ряд инертных газов, которым дали следующие названия: *неон* — новый, *криптон* — скрытый, *ксенон* — чужестранный.

В 1900 г. Дорн обнаружил *радон*.

Физические свойства гелия. Особое место среди инертных газов занимает гелий, обладающий необычными физическими свойствами. Он остается жидким вплоть до 0 К и кристаллизуется только под давлением 25 атм. Гелий имеет самую низкую температуру кипения из всех веществ.

Необычным свойством гелия является *сверхтекучесть*. При температурах ниже 2,2 К жидкий гелий существует в виде смеси двух жидкостей, одна из которых имеет обычные свойства, а другая имеет сверхвысокую теплопроводность и практически нулевую вязкость (в 10 млрд. раз меньше, чем у воды). Эта форма гелия способна просачиваться через мельчайшие отверстия в пористом сосуде и самопроизвольно вытекать из непористого сосуда, поднимаясь вверх по его стенкам.

§ 18.2. Химические соединения благородных газов

История открытия. В 1939 г. Б. А. Никитин установил, что при 0 °С и повышенном давлении аргон и криптон способны образовывать кристаллогидраты постоянного состава: $Ar \cdot 5{,}5H_2O$ и $Kr \cdot 5H_2O$. В этих соединениях атомы инертных газов занимают пустоты в структуре льда.

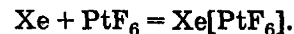
В 1962 г. канадский химик Н. Бартлетт предпринял попытки получения фторидов инертных газов.

Основной целью научной работы Бартлетта было получение высших фторидов платины. Ему удалось синтезировать пентафторид платины PtF_5 (твердое красное вещество), которое оказалось склонным к диспропорционированию по реакции:



$$2PtF_5 = PtF_6 + PtF_4.$$

Полученный гексафторид платины PtF_6 оказался очень сильным окислителем и фторирующим агентом, способным реагировать с кислородом из SiO_2, входящим в состав стекла, с образованием красных кристаллов состава O_2PtF_6, состоящих из ионов O_2^+ и PtF_6^-. Поскольку потенциал ионизации ксенона меньше, чем у кислорода, Бартлетт попытался окислить ксенон при помощи гексафторида платины. В сосуд, содержащий гексафторид платины, пропустили необходимое количество ксенона, и через несколько часов был получен *гексафтороплатинат ксенона* (оранжево-желтое, устойчивое на воздухе вещество):



$$Xe + PtF_6 = Xe[PtF_6].$$

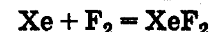
Под действием воды гексафтороплатинат ксенона претерпевает гидролиз:



$$2Xe[PtF_6] + 6H_2O = 2Xe + O_2 + 2PtO_2 + 12HF.$$

В том же 1962 г. Классен, Зельма и Мальм получили тетрафторид ксенона XeF_4, обрабатывая ксенон газообразным фтором при 400 °С с последующим быстрым охлаждением реакционной смеси до комнатной и более низкой температуры.

1. Фториды ксенона. *Фторид ксенона* (II) XeF_2 получают из смеси ксенона и фтора в тлеющем разряде:



$$Xe + F_2 = XeF_2$$

или при взаимодействии ксенона и F_2O_2 при −120 °С:



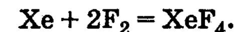
$$Xe + F_2O_2 = XeF_2 + O_2.$$

Фторид ксенона представляет собой бесцветные кристаллы, растворимые в воде, $t_{пл} = 129$ °С. Молекула дифторида ксенона — линейна. XeF_2 является мягким окислителем, позволяющим селективно проводить фторирование органических соединений. В щелочной среде происходит гидролиз XeF_2:



$$2XeF_2 + 4KOH = 2Xe + 4KF + O_2 + 2H_2O.$$

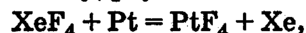
Фторид ксенона (IV) XeF_4 образуется при действии на смесь ксенона с фтором различными видами энергий — тепловой, радиационной, электрическим разрядом:



$$Xe + 2F_2 = XeF_4.$$

XeF_4 представляет собой бесцветные кристаллы, $t_{пл} = 117$ °С. Молекула XeF_4 является квадратом с атомом ксенона в центре. XeF_4 — более сильный

окислитель, чем XeF_2, он способен фторировать аммиак, спирт, платину, ртуть:



$$XeF_4 + Pt = PtF_4 + Xe,$$



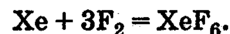
$$XeF_4 + 2Hg = 2HgF_2 + Xe.$$

При взаимодействии с водой XeF_4 диспропорционирует с образованием оксида XeO_3:



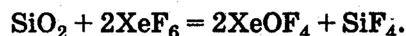
$$6XeF_4 + 12H_2O = 2XeO_3 + 24HF + 4Xe + 3O_2.$$

Фторид ксенона (VI) XeF_6 образуется из элементов в соотношении $[Xe] : [F_2] = 1 : 10$ или $1 : 20$ при 200—300 °С в течение 15—17 ч при повышенном давлении фтора:



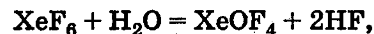
$$Xe + 3F_2 = XeF_6.$$

В обычных условиях XeF_6 — бесцветные кристаллы, $t_{пл} = 49$ °С. Молекула XeF_6 представляет собой искаженный октаэдр с атомом ксенона в центре. Как и все фториды ксенона, XeF_6 — очень сильный окислитель и может использоваться как фторирующий агент:



$$SiO_2 + 2XeF_6 = 2XeOF_4 + SiF_4.$$

В обычных условиях XeF_6 бурно разлагается водой с образованием $XeOF_4$:



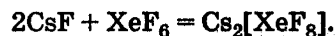
$$XeF_6 + H_2O = XeOF_4 + 2HF,$$

при температуре жидкого азота — с образованием XeO_3:



$$XeF_6 + 3H_2O = XeO_3 + 6HF.$$

Гексафторид ксенона реагирует с фторидами щелочных металлов с образованием комплексных фторидов:



$$2CsF + XeF_6 = Cs_2[XeF_8].$$

2. Кислородные соединения ксенона. Ксенон и кислород непосредственно не реагируют.

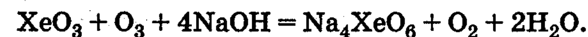
Оксид ксенона (VI) XeO_3 образуется при гидролизе XeF_4 или XeF_6. Это — белое, нелетучее, очень взрывчатое вещество, хорошо растворимое в воде, гидролизующееся с образованием слабокислой среды:



$$XeO_3 + H_2O \rightleftarrows H_2XeO_4 \rightleftarrows H^+ + HXeO_4^- .$$

При взаимодействии растворов щелочей с XeO_3 получают *ксенаты* щелочных металлов M^1HXeO_4 и $M_2^1XeO_4$.

При действии озона на щелочной раствор XeO_3 образуется соль ксеноновой кислоты — *перксенат* натрия, в которой ксенон имеет степень окисления +8:



$$XeO_3 + O_3 + 4NaOH = Na_4XeO_6 + O_2 + 2H_2O.$$

Оксид ксенона (VIII) XeO_4 может быть получен при взаимодействии перксената бария с безводной серной кислотой при низких температурах:



$$Ba_2XeO_6 + 2H_2SO_4 = 2BaSO_4 + XeO_4\uparrow + 2H_2O.$$

XeO_4 — бесцветный очень взрывоопасный газ, разлагается при температурах выше 0 °С:



$$3XeO_4 = 2XeO_3 + Xe + 3O_2.$$

Кроме описанных выше соединений, для ксенона известны смешанные *оксифториды*: XeO_3F_2, XeO_2F_4, $XeOF_6$. Их получают осторожным гидролизом соответствующих фторидов.

Для *криптона* и *радона* получен ряд фторидов и оксидов составов: KrF_2, KrF_4, RnF_2, RnF_4, RnF_6, RnO_3. Однако условия синтеза этих соединений гораздо более сложные, чем для соединений ксенона.

§ 18.3. Применение благородных газов

Основное применение благородных газов состоит в создании инертной атмосферы в промышленности и научных исследованиях, при литье металлов для предотвращения их окисления, при синтезе веществ, способных окисляться, при консервировании.

Жидкий *гелий* используется в лабораторных исследованиях для получения сверхнизких температур (ниже 4 К). Смесь 80% гелия и 20% кислорода представляет собой искусственную атмосферу для дыхания водолазов. Поскольку гелий — самый легкий после водорода газ, его часто используют для наполнения дирижаблей, аэростатов и зондов. Подъемная сила гелия на воздухе составляет 93% от подъемной силы водорода.

Неон, аргон, криптон и *ксенон* широко используются в светотехнике для производства цветных газоразрядных трубок, применяемых в рекламных целях. Для неона наблюдается оранжевое свечение, для аргона — голубое, для криптона — лиловато-зеленое, для ксенона — фиолетовое.

Часть III
ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Глава 19. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ — это химия соединений углерода. Среди всех элементов углерод выделяется своей способностью образовывать устойчивые соединения, в которых его атомы связаны друг с другом в длинные цепи различной конфигурации. Эта особенность углерода обусловлена тем, что прочность связи углерод—углерод сопоставима с прочностью связи углерод—кислород (тогда как у других элементов связь с кислородом намного прочнее). Немалую роль играет и способность углерода проявлять три вида гибридизации — *sp*, sp^2 и sp^3. В молекулах органических веществ атомы углерода могут образовывать одинарные, двойные и тройные связи не только с соседними атомами углерода, но и с атомами других элементов: например, кислорода и азота.

ТЕОРИЯ СТРОЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ (А. М. Бутлеров, 1861 г.).

1. Атомы в молекулах соединены между собой в определенном порядке химическими связями в соответствии с их валентностью. Углерод во всех органических соединениях четырехвалентен.

2. Свойства веществ зависят не только от их качественного и количественного состава, но и от порядка соединения атомов, т. е. от структуры молекул.

3. Свойства веществ определяются взаимным влиянием атомов, как связанных между собой химическими связями, так и непосредственно не связанных.

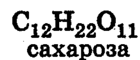
4. Изучая химические свойства веществ, можно установить строение их молекул.

Важное следствие теории А. М. Бутлерова: каждое индивидуальное химическое вещество должно иметь одну химическую формулу, отражающую его строение.

БРУТТО-ФОРМУЛА химического вещества — формула, дающая информацию о том, какие атомы и в каком количестве присутствуют в молекуле данного соединения:


H_2SO_4
серная кислота


$C_2H_2O_4$
щавелевая кислота


$C_{12}H_{22}O_{11}$
сахароза

Брутто-формулы удобны для проведения расчетов, связанных с молярными массами веществ, однако химики все же предпочитают при написании формул вносить минимальную информацию о структуре молекул:

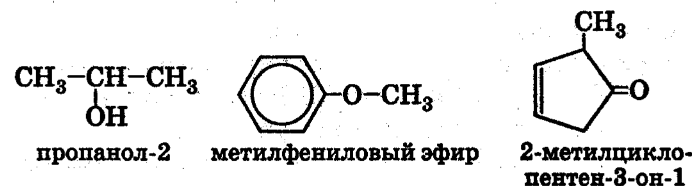

C_2H_5OH
этанол


HCOOH
муравьиная кислота


C_6H_5COONa
бензоат натрия

СТРУКТУРНАЯ ФОРМУЛА описывает порядок соединения атомов в молекуле. Химические связи в структурной формуле изображаются черточками. Связь между водородом и остальными атомами обыч-

но не указывается. Для изображения циклических структур широко используются общепринятые символы:

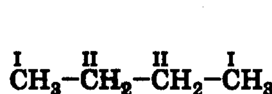


пропанол-2 метилфениловый эфир 2-метилциклопентен-3-он-1

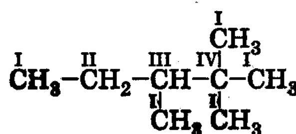
УГЛЕРОДНЫЙ СКЕЛЕТ молекулы — последовательность химически связанных между собой атомов углерода. Углеродные скелеты делят на *алифатические* (не содержащие циклов) и *циклические*. Алифатические углеродные скелеты могут быть линейными, без ответвлений, в таком случае говорят о *нормальном* строении молекулы. В противном случае говорят о *разветвленном* углеродном скелете. Циклические скелеты делят на *карбоциклические* (содержащие только атомы углерода) и *гетероциклические* (содержащие неуглеродные атомы: например, азот, кислород, серу). Органические вещества подразделяются на классы в зависимости от строения углеродного скелета (см. Приложение, табл. III-1).

Атом углерода, связанный только с одним атомом углерода в скелете молекулы, называют *первичным*, с двумя — *вторичным*, с тремя — *третичным*, с четырьмя — *четвертичным*. Скелет *нормального* строения содержит только первичные и вторичные

атомы углерода, а в *разветвленном* скелете присутствуют еще и третичные или четвертичные атомы углерода:



Неразветвленный (нормальный) скелет



Разветвленный скелет

Предельные (насыщенные) соединения содержат только одинарные связи С–С в углеродном скелете, *непредельные (ненасыщенные)* соединения содержат, кроме одинарных, хотя бы одну кратную связь **С=С или С≡С.**

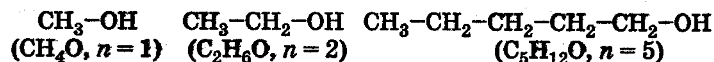
ФУНКЦИОНАЛЬНАЯ ГРУППА — любой атом (кроме водорода) или группа атомов, связанный с атомом углерода.

УГЛЕВОДОРОД — соединение, в котором атомы углерода связаны только с другими углеродными атомами или с атомами водорода. Например, к углеводородам относятся представители гомологических рядов алканов C_nH_{2n+2}, алкенов C_nH_{2n}, алкинов C_nH_{2n-2}, аренов C_nH_{2n-6}. Соединения, молекулы которых помимо водорода и углерода включают атомы и других элементов, можно рассматривать как *производные* углеводородов. Например, вещество $CH_3–CH_2Cl$ является хлоропроизводным предельного углеводорода этана.

Важнейшие функциональные группы органических соединений

Обозначение	Название	Классы соединений
–F, –Cl, –Br, –I	Галоген	Галогенопроизводные
–OH	Гидроксильная группа, гидроксил	Спирты, фенолы
>C=O	Карбонильная группа, карбонил	Альдегиды, кетоны
–COOH	Карбоксильная группа, карбоксил	Карбоновые кислоты
$–NO_2$	Нитрогруппа	Нитросоединения
$–NH_2$	Аминогруппа	Амины

ГОМОЛОГИ — соединения, имеющие в молекулах одинаковые функциональные группы, обладающие сходными химическими свойствами и отличающиеся друг от друга по составу на целое число групп CH_2. Совокупность всех гомологов образует *гомологический ряд*. Формулой гомологического ряда называется обобщенная *брутто-формула*, при подстановке в которую конкретного числа n получается формула гомолога с n атомами углерода в молекуле. Например, вещества



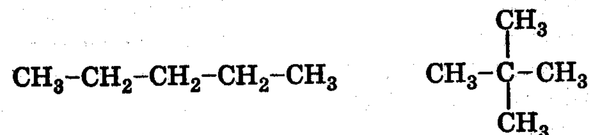
$CH_3–OH$ (CH_4O, $n = 1$) $CH_3–CH_2–OH$ (C_2H_6O, $n = 2$) $CH_3–CH_2–CH_2–CH_2–CH_2–OH$ ($C_5H_{12}O$, $n = 5$)

являются гомологами и относятся к гомологическому ряду алифатических одноатомных спиртов, формула этого гомологического ряда — $C_nH_{2n+2}O$.

ИЗОМЕРЫ — вещества, имеющие одинаковый состав (одинаковую молекулярную формулу), но разное строение молекул. Все изомеры можно разделить на два класса — *структурные* изомеры и *пространственные* изомеры.

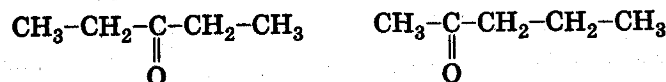
СТРУКТУРНЫЕ ИЗОМЕРЫ — изомеры с разным порядком соединения атомов в молекуле. Среди структурных изомеров выделяют три группы.

1. Соединения, отличающиеся строением углеродных скелетов:



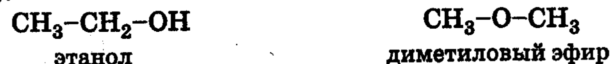
пентан **2,2-диметилпропан**

2. Соединения, отличающиеся положением заместителя, группы или кратной связи в молекуле:



пентанон-3 пентанон-2

3. Соединения, относящиеся к различным классам органических соединений (*межклассовые изомеры*):

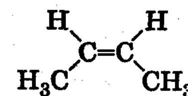


этанол диметиловый эфир

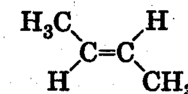
Структурные изомеры различаются между собой по физическим свойствам (например, температуры кипения и плавления у них различны). Химическое поведение изомеров также может сильно различаться (особенно в случае межклассовой изомерии, когда изомеры являются представителями разных гомологических рядов и имеют разные функциональные группы).

ПРОСТРАНСТВЕННЫЕ ИЗОМЕРЫ (*стереоизомеры*) — изомеры с различным взаимным расположением атомов в пространстве при одинаковом порядке их соединения.

1. *Цис-транс-изомеры* существуют у соединений, молекулы которых содержат двойную связь или цикл (см. циклоалканы и алкены). В *цис*-изомерах заместители у различных атомов углерода находятся по одну сторону от некоторой плоскости, в *транс*-изомерах — по разную:

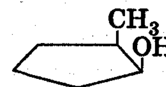


цис-бутен-2

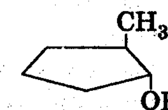


транс-бутен-2

В данном примере CH_3-группы расположены по разные стороны от плоскости, проходящей по линии двойной связи перпендикулярно плоскости молекулы. Для циклической молекулы метилциклопентанола такой плоскостью является плоскость циклопентанового кольца:



цис-2-метилциклопентанол



транс-2-метилциклопентанол

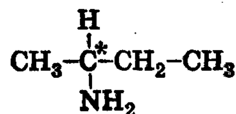
Цис-транс-изомеры различаются по своим физическим и химическим свойствам. Так, у приведенных выше изомеров бутена-2 температуры плавления различаются на 33 °С. Большое влияние этот вид изомерии имеет на свойства каучуков (см. полимеры).

2. *Оптические изомеры* существуют у молекул, зеркальные отображения которых не совместимы друг с другом при любых поворотах в пространстве, как правая и левая руки. Таким свойством обладают молекулы, имеющие *асимметрический центр* — атом углерода, связанный с четырьмя различными заместителями:



Оптические изомеры 2-аминобутана

В структурной формуле асимметрический центр обозначают звездочкой у атома углерода:



В одной молекуле могут присутствовать несколько асимметрических атомов углерода. Примером могут служить молекулы моносахаридов.

Проявление оптической изомерии возможно также у соединений, не имеющих асимметрических

центров. Такая изомерия возникает, когда вращение фрагментов молекул относительно друг друга затруднено (см. алкадиены).

Оптические изомеры обладают способностью вращать плоскость поляризации пучка плоскополяризованного света, проходящего через слой вещества, на один и тот же угол, но в противоположных направлениях (по часовой стрелке и против). Угол вращения является характеристикой данного соединения и его измерение может быть использовано для идентификации веществ. Остальные физические и химические свойства изомеров одинаковы. Однако химическая активность каждого соединения из пары оптических изомеров может оказаться совершенно различной в реакциях с другими соединениями, также обладающими оптической активностью. Это явление носит название *стереоспецифичность*. Многие биохимические, в особенности ферментативные, процессы отличаются высокой стереоспецифичностью.

НОМЕНКЛАТУРА ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ — правила, по которым строятся названия органических соединений. Важнейший принцип номенклатуры — однозначность, а именно: каждой структуре должно соответствовать единственное название, и наоборот, данному названию должна отвечать единственная структура. В настоящее время общепринятыми являются правила номенклатуры, разработанные ИЮПАК (Международным союзом чистой и прикладной химии), их еще называют Женевской номенклатурой. Система номенклатуры опи-

рается на понятия «углеродный скелет молекулы» и «функциональная группа». Все органические соединения рассматриваются как производные углеводородов, в молекулах которых часть водородных атомов заменена на функциональные группы или углеводородные радикалы. Вкратце процесс составления названия таков:

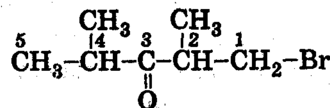
1. В молекуле выбирают *главную углеродную цепь*. Название углеводорода, соответствующего главной цепи, и будет корнем составляемого названия.

2. Атомы углерода в главной цепи нумеруются таким образом, чтобы атом, к которому присоединен заместитель (углеводородный радикал или функциональная группа), получил возможно меньший номер.

3. Перед корнем указывается положение заместителя цифрой и название заместителя. Если в молекуле несколько одинаковых заместителей, то используют приставки *ди-*, *три-* и т. д. Если же в молекуле имеются разные заместители, их названия перечисляют в алфавитном порядке.

4. Органическое вещество причисляется к тому или иному классу в зависимости от того, какая функциональная группа в его молекуле является старшей. В зависимости от этого к корню названия прибавляется окончание, после которого цифрой указывается положение старшей группы в молекуле. Все остальные функциональные группы рассматриваются как заместители и их названия выносятся в приставку.

Пример:



В данном примере корнем названия будет пентан, заместителями в молекуле являются две метильные группы в положениях 2 и 4 и бром в положении 1 (нумерация произведена так, чтобы положения заместителей обозначались возможно меньшими номерами). Старшей функциональной группой является карбонильная группа, расположенная у третьего атома углерода, следовательно, соединение относится к классу кетонов (окончание *-он*). Полное название соединения будет таким:

1-бром-2,4-диметилпентанон-3.

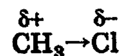
Многие соединения имеют устоявшиеся несистематические названия, такие, как глюкоза, лимонная кислота, пиридин. Многие из этих так называемых *тривиальных названий* узаконены правилами ИЮПАК и используются при построении систематических названий.

ЭЛЕКТРОННЫЕ ЭФФЕКТЫ. Атомы в молекулах органических веществ связаны между собой, как правило, ковалентными связями. Поскольку атомы различаются по электроотрицательности, связи между ними могут быть поляризованы. Так, например, в молекулах алканов электронная плотность всегда несколько смещена от атомов водорода к углеродным атомам. При введении заместителя происходит перераспределение электронной плотности во всей молекуле, поскольку ее атомы находятся во взаимной связи и влияют друг на друга. Влияние заместителей передается с помощью *электронных эффектов*.

ИНДУКТИВНЫЙ ЭФФЕКТ (*I*) — смещение электронной плотности по цепи σ-связей. Индуктивный эффект постепенно затухает при передаче по углеродной цепи молекулы.

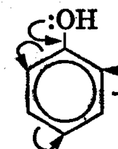
Индуктивный эффект называют *отрицательным* (−*I*), если атом или группа атомов уменьшает электронную плотность на атоме углерода. Отрицательным индуктивным эффектом обладают *электроноакцепторные* группы, содержащие атомы, более *электроотрицательные, чем атом углерода:* −F, −Cl, −Br, −OH, $-NH_2$, $-NO_2$. В этом случае говорят о свойстве заместителя «оттягивать» на себя электронную плотность.

Индуктивный эффект называют *положительным* (+*I*), если атом или группа атомов увеличивает электронную плотность на атоме углерода. В таком случае говорят о свойстве заместителя «подавать» электронную плотность. Положительным индуктивным эффектом обладают алифатические углеводородные радикалы ($-CH_3$, $-C_2H_5$), причем +*I*-эффект растет с увеличением длины радикала. Такие заместители называются *электоронодонорными*. Направление смещения электронной плотности всех σ-связей обозначается прямыми стрелками:



−*I*-эффект атома хлора в молекуле хлорметана

МЕЗОМЕРНЫЙ ЭФФЕКТ (*M*) — смещение электронной плотности по цепи π-связей. Знак мезомерного эффекта определяется аналогично знаку индуктивного эффекта. Для групп −OH и $-NH_2$ характерен +*M*-эффект, а для групп −CH=O, −COOH и $-NO_2$ — −*M*-эффект. Направление смещения π-электронной плотности обозначается изогнутыми стрелками, направленными от центра кратной связи к тому атому, на котором электронная плотность увеличивается:



+*M*-эффект группы −OH в молекуле фенола

Если молекула содержит сопряженную цепь π-связей, то мезомерный эффект передается по ней без затухания.

СВОБОДНЫЙ РАДИКАЛ — атом, молекула или фрагмент молекулы, образовавшийся в результате гомолитического разрыва связи, и имеющий неспаренные электроны. Примерами свободных радикалов могут служить радикалы Cl, образующиеся при распаде молекулы Cl_2 под действием облучения или высокой температуры, а также углеводородные радикалы, образующиеся при крекинге алканов (см. алканы).

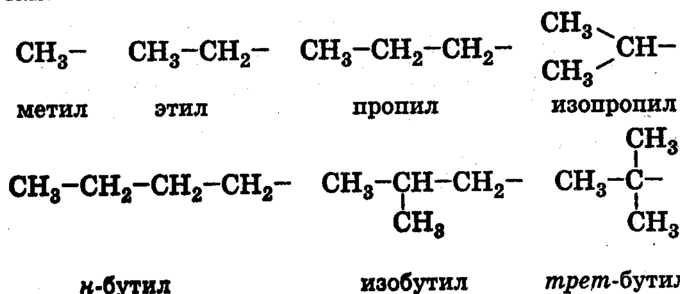
РАДИКАЛ. Понятие «радикал» часто используется в номенклатуре органических соединений. Для молекул с разветвленным скелетом радикалы рассматриваются как заместители. В формулах соединений для обозначения радикала часто используется символ R, это удобно при описании реакций функциональной группы молекулы, когда строение и размер радикала

не имеет значения. Примером может служить реакция нейтрализации с участием карбоновых кислот:


$$R{-}COOH + NaOH \longrightarrow R{-}COONa + H_2O.$$

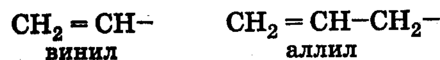
Такая запись показывает, что реакция протекает аналогичным образом для кислоты с любым углеводородным радикалом.

Названия ***предельных радикалов*** производятся от названия соответствующего алкана с заменой окончания ***-ан*** на ***-ил***:



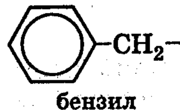
Для разветвленных радикалов существуют правила построения названий с использованием приставок ***изо-***, ***нео-***, ***втор-***, ***трет-*** и др. (см. алканы).

Для двух простейших *непредельных радикалов* используют тривиальные названия:

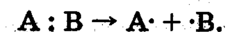


Ароматические радикалы также имеют тривиальные наименования:



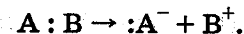


РАДИКАЛЬНЫЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ — реакции с участием свободных радикалов. Они протекают с ***гомолитическим*** разрывом ковалентной связи. При этом пара электронов, образующая связь, делится таким образом, что каждая из частиц получает по одному электрону. Таким образом образуются свободные радикалы:


$$A:B \rightarrow A\cdot + \cdot B.$$

Радикальные реакции протекают по особому механизму (см. алканы).

ИОННЫЕ РЕАКЦИИ — это процессы, идущие с *гетеролитическим* разрывом ковалентных связей, когда оба электрона связи остаются с одной из образующихся частиц:


$$A:B \rightarrow :A^- + B^+.$$

В ходе органических реакций, протекающих по ионному механизму, могут образовываться частицы с положительным зарядом на атоме углерода (*карбокатионы*) или же отрицательно заряженные частицы (*карбанионы*).

Примером реакции, протекающей по ионному механизму, является реакция электрофильного присоединения (см. алкены).

НУКЛЕОФИЛЬНАЯ ЧАСТИЦА (НУКЛЕОФИЛ) — молекула или ион, имеющая неподеленную пару электронов на внешнем уровне. ***Примеры***: OH^-, Cl^-, CN^-, H_2O.

НУКЛЕОФИЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ — реакции, начинающиеся с присоединения нуклеофильной частицы

к месту сосредоточения частичного положительного заряда (δ+) в молекуле. Пример — нуклеофильное замещение в молекуле хлорметана:



$$CH_3{-}Cl + KOH \rightarrow CH_3{-}OH + KCl.$$

Здесь нуклеофилом является частица OH^-.

ЭЛЕКТРОФИЛЬНАЯ ЧАСТИЦА (ЭЛЕКТРОФИЛ) — молекула или ион, имеющая свободную орбиталь на внешнем электронном уровне. ***Примеры:*** H^+, NO_2^+, BF_3.

ЭЛЕКТРОФИЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ — реакции, начинающиеся с присоединения электрофильной частицы к месту сосредоточения повышенной электронной плотности (частичный отрицательный заряд δ– на атоме или π-электронные облака кратных связей). Пример — электрофильное присоединение к молекуле с двойной связью:



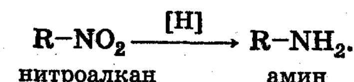
$$CH_2{=}CH_2 + HCl \rightarrow C_2H_5Cl.$$

Здесь электрофил — H^+ в составе HCl.

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ В ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ связаны с потерей и приобретением молекулой органического вещества атомов водорода и кислорода. Вещество окисляется, если оно теряет атомы H и (или) приобретает атомы O. Окислитель в записи схемы реакции обозначают символом [O]:

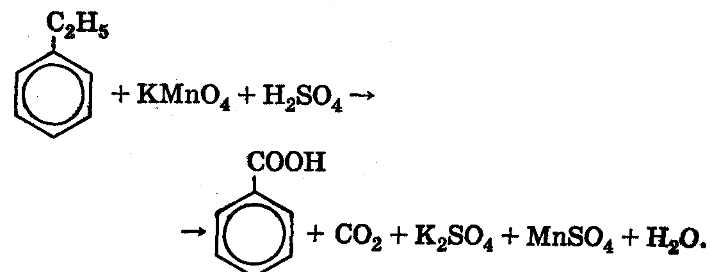


Вещество восстанавливается, если оно приобретает атомы H и (или) теряет атомы O. Восстановитель обозначают символом [H]:



Однако уравнения окислительно-восстановительных реакций с участием органических соединений можно не только полностью записать, но и уравнять с использованием метода электронно-ионного баланса.

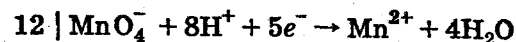
Например, запишем реакцию окисления этилбензола перманганатом калия в присутствии серной кислоты:



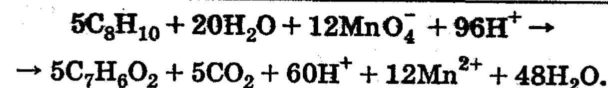
Полуреакции окисления и восстановления запишем, используя брутто-формулы органических веществ:



$$5 \mid C_8H_{10} + 4H_2O - 12e^- \rightarrow C_7H_6O_2 + CO_2 + 12H^+$$

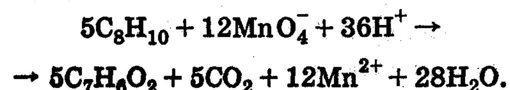


$$12 \mid MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$$



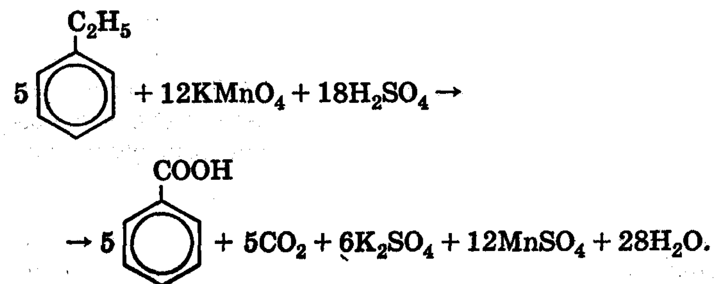
$$5C_8H_{10} + 20H_2O + 12MnO_4^- + 96H^+ \rightarrow$$
$$\rightarrow 5C_7H_6O_2 + 5CO_2 + 60H^+ + 12Mn^{2+} + 48H_2O.$$

После сокращения протонов и молекул воды справа и слева получим



$$5C_8H_{10} + 12MnO_4^- + 36H^+ \rightarrow$$
$$\rightarrow 5C_7H_6O_2 + 5CO_2 + 12Mn^{2+} + 28H_2O.$$

После этого можно подставить полученные коэффициенты в уравнение реакции:



Надо отметить, что коэффициенты в уравнениях окислительно-восстановительных реакций с участием органических веществ часто бывают довольно большими, что отражает сложность механизма реакции.

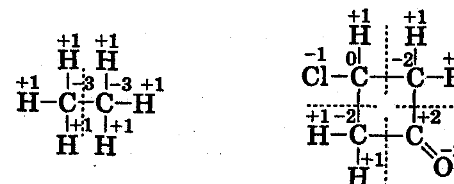
СТЕПЕНИ ОКИСЛЕНИЯ АТОМОВ В МОЛЕКУЛАХ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ проставляются с соблюдением нескольких правил.

1. Сумма степеней окисления в любой частице равна ее электрическому заряду; для нейтральной молекулы сумма степеней окисления составит 0.

2. Степень окисления атома водорода в органических молекулах всегда +1.

3. Степень окисления кислорода составляет −2 (за исключением перекисей R–O–O–R′, где она составляет −1).

Примеры:



Пунктирные линии разделяют молекулу на фрагменты, в каждом из которых сумма степеней окисления всех атомов должна быть равна нулю.

Глава 20. АЛКАНЫ. ЦИКЛОАЛКАНЫ

§ 20.1. Алканы

АЛКАНЫ — это предельные, или насыщенные алифатические углеводороды. Все свободные валентности атомов углерода в них полностью, до предела заняты («насыщены») атомами водорода. Еще одно название углеводородов этого ряда — *парафины*. Общая формула гомологического ряда алканов C_nH_{2n+2}. Все атомы углерода в алканах находятся в состоянии sp^3-гибридизации и связаны между собой исключительно одинарными σ-связями. Углеродный скелет алканов чрезвычайно подвижен, нежесток, он может изгибаться и принимать различную форму без изменения длин связей и углов между связями за счет вращения фрагментов молекулы вокруг связей углерод–углерод. Углеродный скелет молекулы алкана может быть линейным (каждый атом углерода связан с одним или двумя соседними углеродными атомами). В этом случае говорят о *нормальном* строении молекулы алкана. Кроме того, скелет может быть разветвленным и некоторые углеродные атомы в нем могут быть связаны более чем с двумя соседними атомами углерода.



Номенклатура. Первые четыре представителя семейства алканов имеют несистематические названия, а начиная с пятого члена гомологического ряда называются по определенной схеме: корень образован из греческого числительного, указывающего число углеродных атомов в цепи (*пент-*, *гекс-*, *гепт-* и т. д.), и окончания *-ан*, указывающего, что соединение относится к классу предельных углеводородов. Обычно название строится по правилам заместительной номенклатуры (см. главу 1).

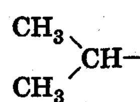
Названия алканов

Формула	Название
CH_4	Метан
C_2H_6	Этан
C_3H_8	Пропан
C_4H_{10}	Бутан
C_5H_{12}	Пентан
C_6H_{14}	Гексан
C_7H_{16}	Гептан
C_8H_{18}	Октан
C_9H_{20}	Нонан
$C_{10}H_{22}$	Декан

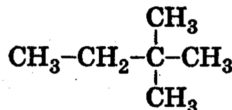
Названия алкильных радикалов

Формула	Название
$-CH_3$	Метил
$-C_2H_5$	Этил
$-C_3H_7$	Пропил
$-C_4H_9$	Бутил
$-C_5H_{11}$	Пентил
$-C_6H_{13}$	Гексил
$-C_7H_{15}$	Гептил
$-C_8H_{17}$	Октил
$-C_9H_{19}$	Нонил
$-C_{10}H_{21}$	Децил

Если хотят подчеркнуть, что данный углеводород имеет нормальное строение, перед его названием добавляют префикс *н*-, например *н*-гексан. Если в молекуле алкана или в алкильном радикале есть третичный атом углерода, то можно использовать префикс *изо*- и название, соответствующее брутто-формуле. При наличии четвертичного атома углерода в молекуле используют префикс *нео*-:

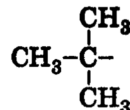


изопропил



неогексан

Если в углеводородном радикале открытая связь находится у вторичного атома углерода, то можно использовать приставку *втор*-, таким образом, изопропил может быть назван вторпропил, а радикал



можно назвать *трет*-бутил. Однако следует подчеркнуть, что предпочтение надо отдавать названиям, построенным по заместительной номенклатуре.

Изомерия. У членов гомологического ряда алканов возможны следующие виды *структурной изомерии*.

1. Изомерия углеродного скелета (начиная с бутана C_4H_{10}). Если бутан существует в виде двух структурных изомеров, то у гексана C_6H_{14} их уже 5, и далее число изомеров резко возрастает с ростом *n*. (См. в

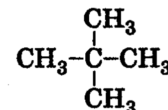
Приложении табл. III-2.) Например, так выглядят структурные изомеры пентана C_5H_{12}:



н-пентан

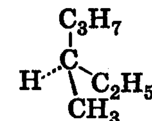


2-метилбутан (изопентан)



2,2-диметилпропан (неопентан)

2. Оптическая изомерия (асимметрический центр может появиться у разветвленных алканов начиная с C_7H_{16}):



3-метилгексан

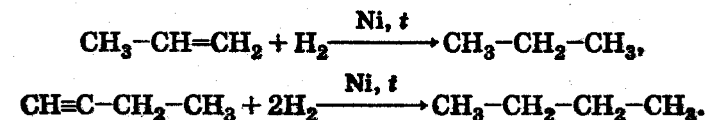
Физические свойства алканов. Температуры плавления и кипения увеличиваются с ростом молекулярной массы алканов. При обычных условиях первые четыре члена гомологического ряда — бесцветные газы, C_5–C_{17} — бесцветные жидкости, начиная с C_{18} — твердые, белые, воскоподобные вещества. При одинаковом числе атомов углерода в молекуле алканы с разветвленным углеродным скелетом имеют более низкие температуры кипения, чем алканы нормального строения, и чем больше разветвлен скелет, тем ниже температура кипения. Алканы практи-

чески нерастворимы в воде и других полярных растворителях, зато хорошо растворяются в неполярных растворителях, например, в бензоле и четыреххлористом углероде. Жидкие алканы легко смешиваются друг с другом. Газообразные алканы растворимы в жидких.

Природные источники. Основными природными источниками алканов являются нефть и природный газ. Состав *природного газа* зависит от месторождения, обычно в его составе от 75 до 95% метана, этана и пропана значительно меньше. *Нефть* содержит алканы нормального и разветвленного строения от C_5H_{12} до $C_{30}H_{62}$. В составе нефти также находятся растворенные газы метан и этан. Метан называют еще болотным газом, так как он составляет главную часть горючих газов, пузырьками поднимающихся со дна водоемов, где они образуются при гниении растительных остатков без доступа воздуха. Кроме того, в природе рядом с угольными пластами встречаются и отдельные залежи твердых высших алканов в виде *озокерита*, или горного воска.

Способы получения. 1. Алканы в больших количествах получают из природного газа и нефти. В промышленности с различными целями используются в основном смеси алканов, поэтому нет необходимости выделять определенные углеводороды в чистом виде.

2. Алканы получают присоединением водорода к непредельным углеводородам на металлических катализаторах (Ni, Pd) при нагревании (*реакция гидрирования*):



$$CH_3{-}CH{=}CH_2 + H_2 \xrightarrow{Ni,\ t} CH_3{-}CH_2{-}CH_3,$$

$$CH{\equiv}C{-}CH_2{-}CH_3 + 2H_2 \xrightarrow{Ni,\ t} CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_3.$$

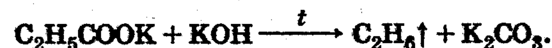
3. Нагревание моногалогенопроизводных алканов с металлическим натрием позволяет получить алканы с удвоенным числом атомов углерода в молекуле (*реакция Вюрца*):



$$C_2H_5Br + 2Na + BrC_2H_5 \longrightarrow C_2H_5{-}C_2H_5 + 2NaBr.$$

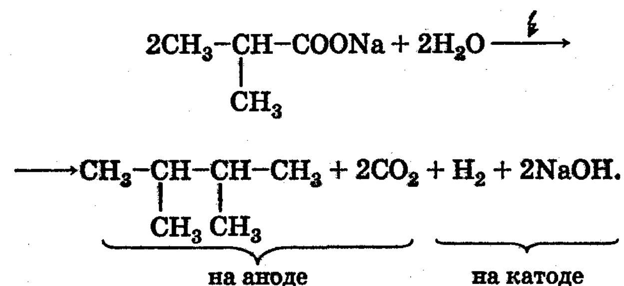
Эта реакция пригодна только для получения алканов с симметричным углеродным скелетом, так как при введении в реакцию Вюрца двух разных галогеноалканов результатом будет смесь трех продуктов. Так, если обработать натрием смесь бромметана CH_3Br и бромэтана C_2H_5Br, то продуктами реакции будут этан $CH_3{-}CH_3$, пропан $CH_3{-}C_2H_5$ и бутан $C_2H_5{-}C_2H_5$.

4. Алканы можно получить при сплавлении безводных солей карбоновых кислот со щелочами (*реакция декарбоксилирования*). Полученный этим способом алкан будет иметь на один атом углерода меньше, чем молекула исходной кислоты:



$$C_2H_5COOK + KOH \xrightarrow{t} C_2H_6\uparrow + K_2CO_3.$$

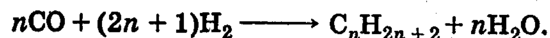
5. Алканы симметричного строения могут быть получены в результате электролиза растворов солей карбоновых кислот (*реакция Кольбе*):



$$2CH_3{-}\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}{-}COONa + 2H_2O \xrightarrow{\ \ }$$

$$\longrightarrow \underbrace{CH_3{-}\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}{-}\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}{-}CH_3 + 2CO_2}_{\text{на аноде}} + \underbrace{H_2 + 2NaOH}_{\text{на катоде}}.$$

6. Промышленный синтез смеси алканов из оксида углерода (II) и водорода на металлическом катализаторе (Ni, Co) при 200 °С (*синтез Фишера-Тропша*):

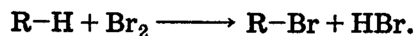


$$nCO + (2n+1)H_2 \longrightarrow C_nH_{2n+2} + nH_2O.$$

При помощи этой реакции получают синтетический бензин, в зависимости от условий проведения реакции можно получать и твердые высшие алканы.

Химические свойства. Будучи насыщенными соединениями, алканы не способны к реакциям присоединения. В реакции замещения они вступают лишь при определенных условиях (освещение или нагревание). Реакции замещения, расщепления (крекинг) и изомеризация алканов протекают по радикальному механизму. При *радикальных реакциях замещения* (механизм S_R) в первую очередь замещаются атомы водорода у третичных атомов углерода, затем — у вторичных и в последнюю очередь — у первичных.

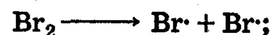
1. Радикальное *галогенирование* хлором или бромом под действием УФ-излучения или высокой температуры:



$$R{-}H + Br_2 \longrightarrow R{-}Br + HBr.$$

Реакция протекает по *цепному механизму*, включающему несколько стадий:

а) инициирование цепи (возникновение свободных радикалов за счет гомолитического распада молекулы галогена под действием излучения или температуры)

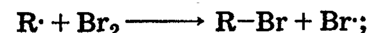


$$Br_2 \longrightarrow Br\cdot + Br\cdot;$$

б) развитие цепи (в каждой реакции образуется свободный радикал)

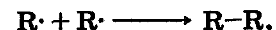


$$R{-}H + Br\cdot \longrightarrow R\cdot + HBr,$$

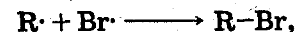


$$R\cdot + Br_2 \longrightarrow R{-}Br + Br\cdot;$$

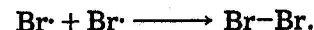
в) обрыв цепи (рекомбинация, или гибель свободных радикалов)



$$R\cdot + R\cdot \longrightarrow R{-}R,$$



$$R\cdot + Br\cdot \longrightarrow R{-}Br,$$

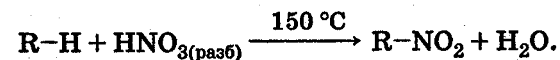


$$Br\cdot + Br\cdot \longrightarrow Br{-}Br.$$

Если галоген взят в избытке, то реакция не заканчивается образованием моногалогенпроизводного, а происходит последовательное замещение атомов водорода в алкане на атомы галогена. Так, при радикальном хлорировании метана избытком хлора продуктами реакции будут CH_3Cl, CH_2Cl_2, $CHCl_3$ и CCl_4.

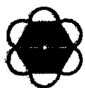
Реакция с хлором протекает легче, чем с бромом. С иодом аналогичная реакция не происходит, а фторирование алканов протекает очень бурно и приводит, как правило, к расщеплению углеводородного скелета.

2. Радикальное *нитрование* (*реакция Коновалова*). Эта реакция происходит под давлением при нагревании алканов с парами азотной кислоты или с разбавленной азотной кислотой:

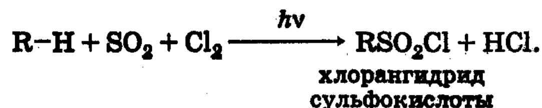


$$R{-}H + HNO_{3(разб)} \xrightarrow{150\ °C} R{-}NO_2 + H_2O.$$

Нитроалканы применяются в качестве растворителей.

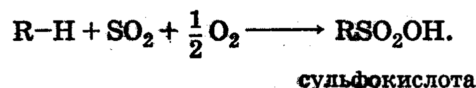


3. По радикальному механизму протекает реакция *сульфохлорирования* алканов. Эта реакция протекает при действии на алканы смеси диоксида серы и хлора при освещении:



$$R{-}H + SO_2 + Cl_2 \xrightarrow{h\nu} \underset{\text{хлорангидрид сульфокислоты}}{RSO_2Cl} + HCl.$$

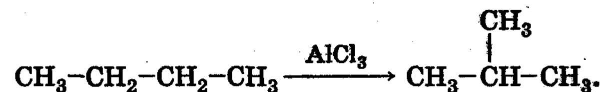
Сульфоокисление протекает аналогичным образом:



$$R{-}H + SO_2 + \frac{1}{2}O_2 \longrightarrow \underset{\text{сульфокислота}}{RSO_2OH}.$$

Соли полученных в результате этих реакций сульфокислот являются поверхностно-активными веществами и входят в состав синтетических моющих средств. В промышленности их получают в основном сульфохлорированием фракций нефти $C_{11}-C_{18}$.

4. Реакция *изомеризации*. Алканы нормального строения при нагревании в присутствии катализатора могут превращаться в алканы с разветвленной цепью:



$$CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_3 \xrightarrow{AlCl_3} CH_3{-}\underset{}{\overset{\displaystyle CH_3 \atop |}{C}H}{-}CH_3.$$

5. *Крекинг* — радикальный разрыв связей углерод–углерод. Протекает он при нагревании и в присутствии катализаторов. При крекинге образуется смесь алканов и алкенов с меньшим числом углеродных атомов, например:

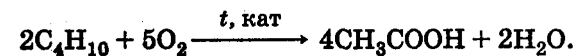


$$C_8H_{18} \longrightarrow C_4H_{10} + C_4H_8.$$

В промышленности реакция крекинга высококипящих алканов (мазутная фракция нефти) проводится для получения дополнительного количества бензина и другого горючего.

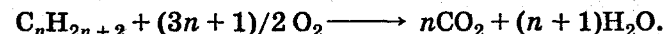


6. *Окисление*. При нормальной температуре алканы не взаимодействуют с кислородом и другими окислителями. Однако при повышенных температурах все алканы реагируют с кислородом. При *мягком окислении* алканов кислородом воздуха на катализаторах могут быть получены спирты, альдегиды и кислоты с меньшим количеством атомов углерода в молекуле. Например, в промышленности используется каталитическое окисление бутана для получения уксусной кислоты:



$$2C_4H_{10} + 5O_2 \xrightarrow{t,\ \text{кат}} 4CH_3COOH + 2H_2O.$$

В присутствии избытка кислорода происходит полное *сгорание* алканов до углекислого газа и воды:



$$C_nH_{2n+2} + (3n+1)/2\ O_2 \longrightarrow nCO_2 + (n+1)H_2O.$$

При сгорании алканов выделяется большое количество теплоты, на этом основано их применение в качестве топлива для получения тепла и энергии. Низшие алканы горят почти бесцветным пламенем, а с ростом числа атомов углерода в молекуле пламя алканов становится все более окрашенным и коптящим. Копоть (сажа) — это несгоревший аморфный углерод. Полученная при неполном сгорании алканов так называемая *газовая сажа* используется как черный пигмент для типографской краски, а также как наполнитель резины при изготовлении автомобильных шин.

В условиях недостатка кислорода происходит *неполное сгорание*, продуктами которого могут быть углерод (сажа) и ядовитый оксид углерода (II).

МЕТАН (CH_4) — простейший углеводород, первый член гомологического ряда алканов. Бесцветный газ без запаха, $t_{пл} = -182,5$ °C, $t_{кип} = -161,5$ °C.

Способы получения: Метан в очень больших количествах выделяют из природного газа и нефти, поэтому **в промышленности** нет необходимости получать его химическим путем. **В лаборатории** метан может быть получен следующими способами.

1. Получение из простых веществ в электрическом разряде:



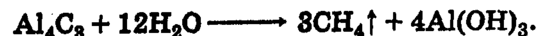
$$C + 2H_2 \longrightarrow CH_4.$$

2. Сплавление ацетата натрия со щелочью (декарбоксилирование):



$$CH_3COONa + NaOH \xrightarrow{t} CH_4\uparrow + Na_2CO_3.$$

3. Специфический способ получения метана — гидролиз карбида алюминия:



$$Al_4C_3 + 12H_2O \longrightarrow 3CH_4\uparrow + 4Al(OH)_3.$$

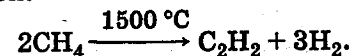
4. Гидролиз реактива Гриньяра:



$$CH_3{-}Mg{-}Cl + H_2O \longrightarrow CH_4\uparrow + Mg(OH)Cl.$$

Химические свойства. Химические свойства метана аналогичны свойствам последующих членов гомологического ряда. Ряд особенностей обусловлен тем, что этот простейший углеводород является первым членом гомологического ряда и не имеет в молекуле связей углерод—углерод. Поэтому *крекинг метана*, например, протекает специфическим образом.

1. Термический крекинг метана позволяет получить ацетилен:



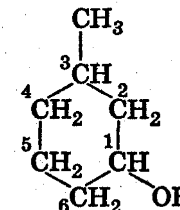
$$2CH_4 \xrightarrow{1500\ °C} C_2H_2 + 3H_2.$$

2. При мягком окислении метана кислородом воздуха в присутствии различных катализаторов могут быть получены метиловый спирт CH_3OH, формальдегид H_2CO, муравьиная кислота $HCOOH$.

§ 20.2. Циклоалканы

ЦИКЛОАЛКАНЫ —предельные углеводороды циклического строения. Общая формула гомологического ряда циклоалканов C_nH_{2n}, первый член ряда — циклопропан C_3H_6.

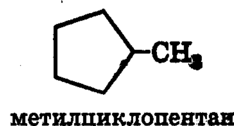
Номенклатура. За основу названия циклоалкана берется циклический фрагмент молекулы, который называется так же, как и алкан с таким же количеством атомов углерода, и к нему добавляется приставка *цикло-*. Если в молекуле есть заместители, присоединенные к циклу, то атомы углерода в цикле нумеруются следующим образом. Тот атом, к которому присоединен старший заместитель, получает номер один, все остальные атомы цикла нумеруются по или против часовой стрелки так, чтобы другие заместители получили наименьшие номера:



3-метилциклогексанол

Изомерия. У циклоалканов возможны следующие виды изомерии.

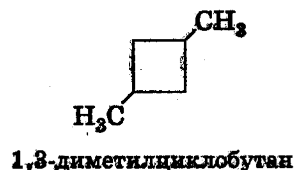
1. Изомерия углеродного скелета, связанная с размером цикла и числом заместителей:



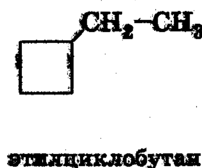
метилциклопентан



циклогексан

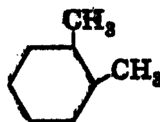


1,3-диметилциклобутан

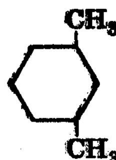


этилциклобутан

2. Изомерия положения заместителей:



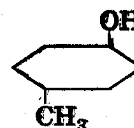
1,2-диметилциклогексан



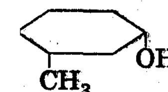
1,3-диметилциклогексан

3. Межклассовая изомерия с алкенами. Например, формуле C_5H_{10} отвечают как циклопентан, так и пентен.

4. Циклоалканам (начиная с C_5H_{10}) свойственна не совсем обычная *цис-транс*-изомерия. Поскольку вращение фрагментов молекулы вокруг связей, соединяющих атомы углерода цикла, невозможно, каждый заместитель может находиться в одном из двух фиксированных положений: «под» или «над» плоскостью цикла. Соответственно, если в молекуле циклоалкана есть два заместителя, то возможно существование двух изомеров, например:



транс-3-метилциклогексанол

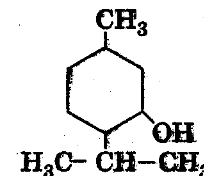


цис-3-метилциклогексанол

Физические свойства циклоалканов. При обычных условиях малые циклы C_3–C_4 — газы, C_5–C_{16} — легколетучие жидкости, а начиная с C_{17} — маслоподобные вещества. Температуры кипения циклоалканов выше, чем у алканов с таким же количеством атомов углерода. Поскольку молекулы циклоалканов неполярны, все они нерастворимы в воде.

Природные источники. В природе циклоалканы встречаются в нефтях некоторых месторождений. В основном это циклопентан, циклогексан и их гомологи.

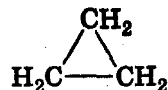
Фрагменты углеродного скелета циклоалканов встречаются в природных соединениях растительного и животного происхождения. Так, в эфирных маслах и смолах некоторых растений содержатся терпены, молекулы которых включают циклогексановые и циклопентановые фрагменты. Примером может служить хорошо известное вещество — *ментол* (2-изопропил-5-метилциклогексанол):



В углеродном скелете вещества животного происхождения —холестерина — имеются циклопропановый и несколько циклогексановых фрагментов.

Химические свойства циклоалканов сильно зависят от размера цикла. Малые циклы (C_3–C_4) по своим химическим свойствам напоминают непредельные соединения, они склонны к реакциям присоединения с раскрытием цикла, гидрируются при низких температурах, превращаясь в алканы. Обычные (C_5–C_7) и большие (C_8 и выше) циклы вступают в радикальные реакции замещения подобно алканам. Если циклопентан еще подвергается реакции гидрирования с раскрытием цикла при 300 °С, то все последующие гомологи не склонны к потере циклической структуры.

ЦИКЛОПРОПАН C_3H_6 — первый член гомологического ряда циклоалканов:



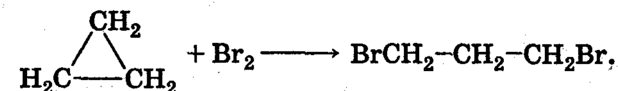
В молекуле циклопропана атомы углерода находятся в состоянии sp^3-гибридизации, все связи в молекуле — это простые σ-связи. Цикл — плоский, углы между связями С–С составляют 60°, что сильно отличается от нормального тетраэдрического угла (109°28′), присущего sp^3-гибридизации, поэтому циклическая структура является сильно напряженной, что обусловливает высокую реакционную способность.

Физические свойства. Бесцветный газ без запаха, $t_{пл} = -127$ °С, $t_{кип} = -33$ °С.

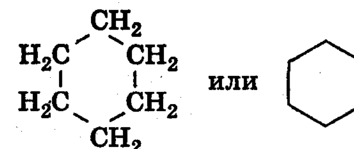
Способ получения. Дегалогенирование дигалогенопроизводных алканов:



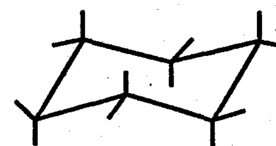
Химические свойства. Присоединение водорода, хлора, брома и галогеноводородов протекает с раскрытием цикла:

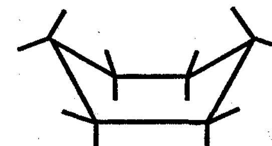


ЦИКЛОГЕКСАН C_6H_{12}:



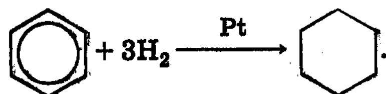
Атомы углерода в молекуле циклогексана находятся в состоянии sp^3-гибридизации, в молекуле имеются только простые σ-связи. Циклическая структура циклогексана является устойчивой, так как она неплоская и благодаря этому цикл не является напряженным. Циклогексан может существовать в двух взаимопревращающихся конформациях — кресла и ванны, из которых более устойчива конформация кресла:


Кресло


Ванна

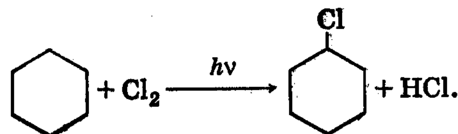
Физические свойства. Бесцветная жидкость, не растворима в воде, $t_{пл} = 6{,}5$ °С, $t_{кип} = 81$ °С, $\rho = 0{,}78$ г/см^3.

Получение. Каталитическое гидрирование бензола:

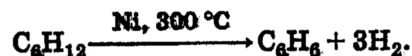


Химические свойства. По своим химическим свойствам циклогексан похож на алканы, его циклическая структура очень устойчива, и он способен выдерживать нагревание до 600 °С без разложения.

1. Реакции замещения протекают по радикальному механизму аналогично реакциям алканов:

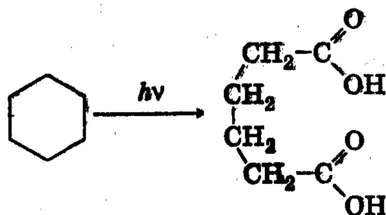


2. Дегидрирование с образованием бензола:



$$C_6H_{12} \xrightarrow{Ni,\ 300\ °C} C_6H_6 + 3H_2.$$

3. Окисление до *адипиновой кислоты* под действием сильных окислителей:



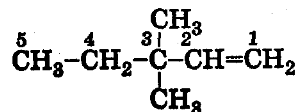
Глава 21. АЛКЕНЫ. АЛКАДИЕНЫ

§ 21.1. Алкены

АЛКЕНЫ — простейшие непредельные алифатические углеводороды, молекулы которых содержат одну двойную связь углерод—углерод. Другое историческое название алкенов — *олефины*. Общая формула гомологического ряда алкенов C_nH_{2n}. Первый член ряда — этилен (C_2H_4), поэтому алкены называют этиленовыми углеводородами. В молекулах алкенов атомы углерода при двойной связи находятся в состоянии sp^2-гибридизации. Три σ-связи, образованные гибридными орбиталями, располагаются в одной плоскости под углом 120° друг к другу, а негибридизованные орбитали 2*p*-электронов направлены перпендикулярно плоскости и образуют вне ее π-связь. Таким образом, двойная связь является сочетанием одной σ- и одной π-связи. Перекрывание атомных орбиталей при образовании π-связи происходит вне прямой, соединяющей ядра атомов углерода, поэтому π-связь менее прочна, чем σ-связь. Длина двойной связи C=C меньше длины одинарной связи.

Номенклатура. Название алкена образуют из названия соответствующего алкана, в котором окончание *-ан* заменяют на *-ен*. Для первых двух членов го-

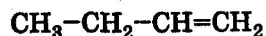
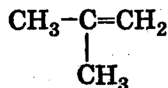
мологического ряда часто используют традиционные названия «этилен» и «пропилен» вместо «этен» и «пропен». Если молекула алкена имеет разветвленный скелет, то главную цепь выбирают так, чтобы она содержала двойную связь (такая цепь не обязательно будет самой длинной). Атомы углерода в главной цепи нумеруют, начиная с того конца, к которому двойная связь расположена ближе. Положение двойной связи указывают цифрой после названия главной цепи. Цифра соответствует номеру атома углерода, после которого находится двойная связь. Если в молекуле имеются заместители, перед названием главной цепи указывают номер атома углерода, при котором находится заместитель, и название заместителя:



3,3-диметилпентен-1

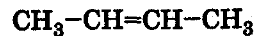
Изомерия. 1. Начиная с бутена C_4H_8, алкены могут проявлять *структурную изомерию*, обусловленную:

а) изомерией углеродного скелета молекулы алкена:

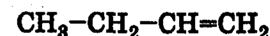
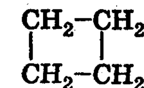
бутен-1 2-метилпропен

б) изомерией положения двойной связи в молекуле:

бутен-1 бутен-2

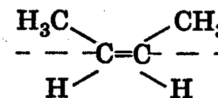
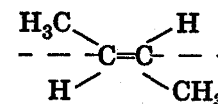
в) *межклассовой изомерией* с циклоалканами:

бутен-1 циклобутан

2. Алкенам, начиная с бутена-2, свойственна еще и *пространственная* (*цис-транс*) изомерия. Ею обладают молекулы, в которых каждый углеродный атом при двойной связи связан с двумя разными заместителями. Атомы углерода при двойной связи находятся в состоянии sp^2-гибридизации, поэтому фрагмент молекулы, включающий эти два атома и по два их заместителя с каждой стороны, находится в одной плоскости.

Вращение фрагментов молекулы относительно друг друга вокруг двойной связи невозможно без разрыва π-связи. Поэтому, если мысленно соединить углеродные атомы при двойной связи прямой линией, эти заместители могут располагаться или по одну сторону от этой прямой (*цис*-изомер), или по разные стороны (*транс*-изомер). *Цис*- и *транс*-изомеры являются индивидуальными веществами, они различаются по своим физическим, а иногда и по химическим свойствам:

цис-бутен-2 $t_{пл} = -139$ °C, $t_{кип} = 3,7$ °C

транс-бутен-2 $t_{пл} = -106$ °C, $t_{кип} = 1,0$ °C

Очевидно, что алкены-1, имеющие при первом атоме углерода два атома водорода, не будут проявлять пространственной изомерии.

Физические свойства. Алкены имеют более низкие температуры кипения и плавления, чем соответствующие им алканы. Температуры плавления и кипения увеличиваются с ростом молекулярной массы. При обычных условиях этилен, пропен и три изомера бутена — газы, C_5–C_{15} — жидкости, а начиная с C_{16} — твердые кристаллические вещества. Алкены нерастворимы в воде, хорошо растворимы в органических растворителях.

Природные источники. В природе алкены встречаются довольно редко. Этилен содержится в тканях растений, где образуется под действием различных ферментов при распаде некоторых непредельных карбоновых кислот (линолевой кислоты) и аминокислот. Наиболее активно этилен вырабатывается плодами растений при их созревании.

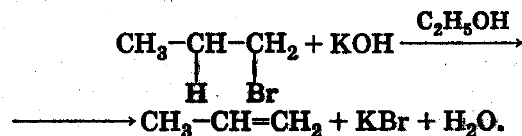
Способы получения алкенов. 1. В промышленности алкены получают в больших количествах при *крекинге алканов* нефти:



$$C_7H_{16} \xrightarrow{t,\ кат.} C_4H_{10} + CH_3{-}CH{=}CH_2.$$

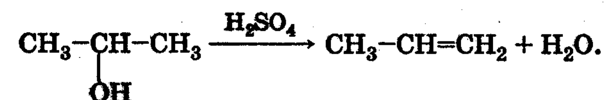
2. Можно получить алкены в результате реакций *элиминирования*. Это реакции, сопровождающиеся отщеплением двух атомов или групп атомов от соседних атомов углерода и образованием между ними π-связи (реакции элиминирования обозначаются символом E).

а) *Дегидрогалогенирование* происходит при действии спиртовых растворов щелочей на моногалогенопроизводные алканов:



$$CH_3{-}CH(H){-}CH_2(Br) + KOH \xrightarrow{C_2H_5OH} CH_3{-}CH{=}CH_2 + KBr + H_2O.$$

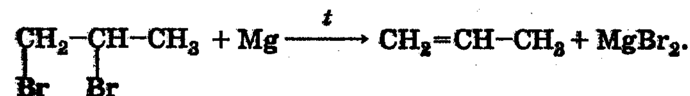
б) Внутримолекулярная *дегидратация спиртов* в присутствии концентрированной серной кислоты ($t > 150$ °C):



$$CH_3{-}CH(OH){-}CH_3 \xrightarrow{H_2SO_4} CH_3{-}CH{=}CH_2 + H_2O.$$

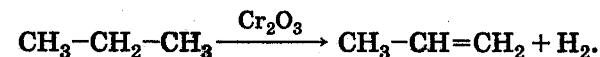
Структура алкена, образующегося при реакции элиминирования, определяется **правилом Зайцева:** отщепление атома водорода в реакциях дегидрогалогенирования и дегидратации происходит преимущественно от наименее гидрогенизированного атома углерода (т. е. связанного с наименьшим числом атомов водорода).

в) *Дегалогенирование* происходит при нагревании дигалогенидов, имеющих два атома галогена у соседних атомов углерода, с активными металлами. Эту реакцию проводят в спиртовом растворе, металл используют в виде пыли:



$$CH_2(Br){-}CH(Br){-}CH_3 + Mg \xrightarrow{t} CH_2{=}CH{-}CH_3 + MgBr_2.$$

г) *Дегидрирование* алканов проводят на катализаторе при 500 °C:



$$CH_3{-}CH_2{-}CH_3 \xrightarrow{Cr_2O_3} CH_3{-}CH{=}CH_2 + H_2.$$

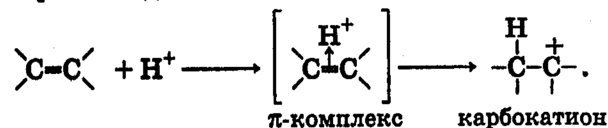
Химические свойства. Химические свойства алкенов определяются наличием в их молекулах двойной связи. Поскольку электронные орбитали атомов углерода при образовании π-связи перекрываются вне прямой, соединяющей ядра атомов, то образовав-

шееся электронное облако подвижно и более доступно атакам электрофильных частиц (например, H^+). Поэтому алкенам свойственны реакции электрофильного присоединения (механизм A_E).

ЭЛЕКТРОФИЛЬНОЕ ПРИСОЕДИНЕНИЕ (A_E) — ***реакция взаимодействия алкенов с полярными молекулами типа HX (где X — это Cl^-, Br^-, OH^-, CN^-) или неполярными (Br_2).*** Это ионная реакция, протекающая достаточно сложно, в несколько стадий.

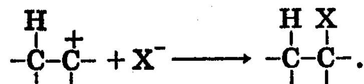
Полярные молекулы путем гетеролитического разрыва связи способны образовать две заряженные частицы: электрофил H^+ и нуклеофил X^-.

Первая стадия:



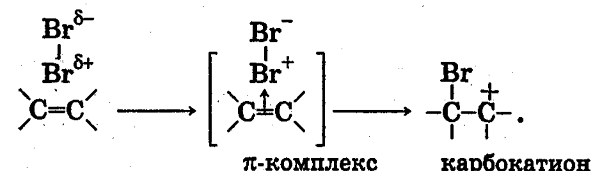
На первой стадии электрофильная частица (протон) притягивается электронной плотностью π-связи и образуется неустойчивое соединение с трехцентровой связью (π-комплекс). Этот комплекс претерпевает превращение в карбокатион.

Вторая стадия:

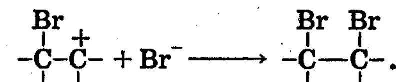


Нуклеофильная частица X^- присоединяется к карбокатиону. Вторая стадия, представляющая собой чисто ионную реакцию, обычно идет быстрее, чем первая.

Присоединение неполярных молекул происходит по такому же механизму. Отличие лишь в том, что на первой стадии реакции нет готового электрофила. Неполярная молекула при приближении к электронной плотности двойной связи поляризуется, происходит ее гетеролитический распад, образование π-комплекса и его превращение в карбокатион:



Вторая стадия протекает значительно быстрее, чем первая:

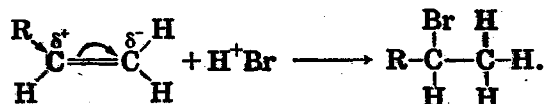


Если атомы углерода при двойной связи алкена неравноценны (алкен несимметричный), то структура образующегося карбокатиона и, следовательно, продукта реакции при присоединении полярных молекул определяется правилом Марковникова.

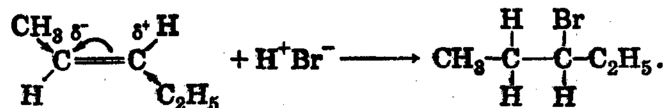
Правило Марковникова: при присоединении полярных молекул типа HX к несимметричным алкенам водород присоединяется к более гидрогенизированному атому углерода при двойной связи (т. е. к тому атому углерода, при котором находится больше атомов водорода).

Правило Марковникова объясняется тем, что электрофильная частица (H^+) при перегруппировке

π-комплекса присоединяется к тому из атомов углерода при двойной связи, на котором больше отрицательный заряд. Распределение отрицательного заряда зависит от смещения электронной плотности под влиянием заместителей. Электронодонорный заместитель заставляет π-электронную плотность сместиться к более гидрогенизированному атому углерода:



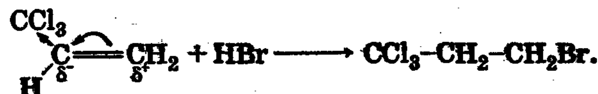
Если оба углеродных атома при двойной связи имеют электронодонорные заместители, то следует сравнить +*I*-эффект этих заместителей, чтобы выяснить смещение электронной плотности двойной связи и определить направление атаки электрофила:



+*I*-эффект заместителя C_2H_5 > +*I*-эффекта заместителя CH_3

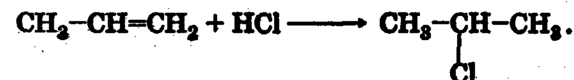
В некоторых случаях может происходить присоединение к двойной связи *против правила Марковникова*:

1) Если в молекуле алкена есть электроноакцепторный заместитель (−*I*-эффект), механизм реакции ионный электрофильный (A_E):

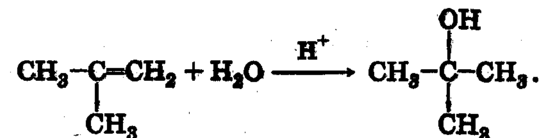


2) В присутствии какого-либо реагента, способного в условиях реакции производить свободные радикалы (например, органического пероксида, легко распадающегося по схеме $R{-}O{-}O{-}R \longrightarrow 2R{-}O\cdot$), реакция присоединения полярных молекул к алкенам протекает по свободнорадикальному механизму (A_R) против правила Марковникова.

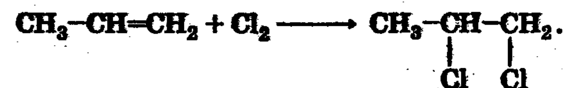
Реакции алкенов. 1. Присоединение галогеноводородов к алкенам (*гидрогалогенирование*) протекает очень легко:



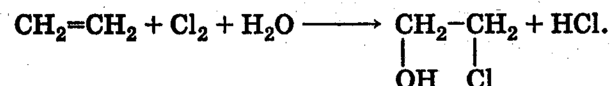
2. Присоединение воды к алкенам (*гидратация*) происходит в присутствии минеральных кислот (серной, фосфорной):



3. Присоединение галогенов к алкенам (*галогенирование*) протекает достаточно легко и приводит к образованию дигалогенпроизводных в тех случаях, когда реакция проводится с использованием газообразного галогена или в среде неполярного растворителя:



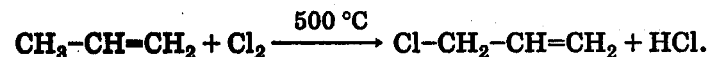
При реакции с водными растворами галогенов среди продуктов реакции будут и другие вещества:



$$CH_2{=}CH_2 + Cl_2 + H_2O \longrightarrow CH_2(OH){-}CH_2Cl + HCl.$$

Алкены обесцвечивают бромную воду, что является *качественной реакцией на двойную связь*. Продукты этой реакции растворимы в воде, поэтому газообразные алкены поглощаются бромной водой.

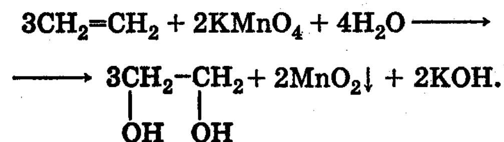
Однако при нагревании до 500 °С газообразной смеси алкена и галогена может происходить и *радикальное замещение* (S_R) атома водорода при соседнем к двойной связи атоме углерода (в так называемом *аллильном* положении):



$$CH_3{-}CH{=}CH_2 + Cl_2 \xrightarrow{500\ ^\circ C} Cl{-}CH_2{-}CH{=}CH_2 + HCl.$$

4. *Окисление алкенов*. В зависимости от условий проведения реакции может происходить мягкое, жесткое или полное окисление.

а) Мягкое окисление алкенов водным раствором перманганата калия приводит к образованию двухатомных спиртов (*реакция Вагнера*):

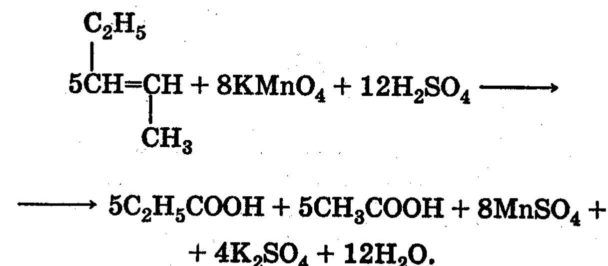


$$3CH_2{=}CH_2 + 2KMnO_4 + 4H_2O \longrightarrow$$

$$\longrightarrow 3CH_2(OH){-}CH_2(OH) + 2MnO_2\downarrow + 2KOH.$$

Эта реакция является *качественной реакцией* на двойную связь (обесцвечивание холодного раствора перманганата калия и образование бурого осадка оксида марганца (IV)).

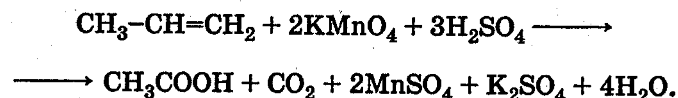
б) При жестком окислении алкенов кипящим раствором перманганата калия в кислой среде происходит полный разрыв двойной связи с образованием двух молекул карбоновых кислот:



$$5CH(C_2H_5){=}CH(CH_3) + 8KMnO_4 + 12H_2SO_4 \longrightarrow$$

$$\longrightarrow 5C_2H_5COOH + 5CH_3COOH + 8MnSO_4 + 4K_2SO_4 + 12H_2O.$$

Если в молекуле алкена двойная связь находится на конце, то одним из продуктов реакции будет углекислый газ:



$$CH_3{-}CH{=}CH_2 + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 \longrightarrow$$

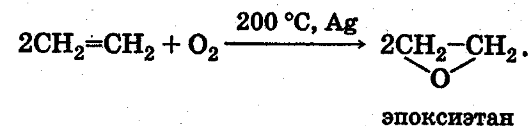
$$\longrightarrow CH_3COOH + CO_2 + 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 4H_2O.$$

в) В избытке кислорода алкены полностью сгорают с образованием углекислого газа и воды:



$$C_4H_8 + 6O_2 \longrightarrow 4CO_2 + 4H_2O.$$

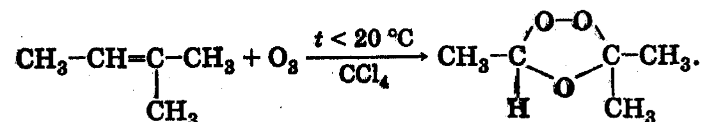
5. При реакции алкенов с кислородом при температуре 200 °С на серебряном катализаторе образуются *эпоксиалканы*:



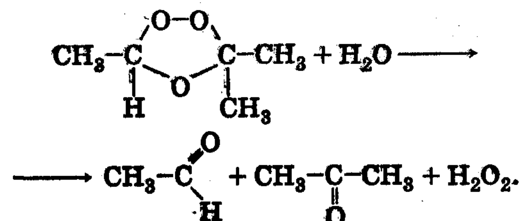
$$2CH_2{=}CH_2 + O_2 \xrightarrow{200\ ^\circ C,\ Ag} 2CH_2{-}CH_2\ (\text{мостик } {-}O{-}).$$

эпоксиэтан

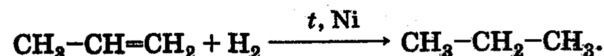
6. При низких температурах алкены реагируют с озоном. При этом разрывается двойная связь и образуются циклические пероксиды — *озониды* алкенов:



Озониды — неустойчивые, взрывоопасные соединения, поэтому их, не выделяя в чистом виде, разлагают водой. **Продуктами гидролиза являются** карбонильные соединения — альдегиды и кетоны:



7. Присоединение водорода к алкенам (*гидрирование*) происходит в присутствии металлических катализаторов:



8. Реакция *полимеризации* алкенов имеет громадное значение для промышленного получения синтетических высокомолекулярных веществ (полимеров). Механизм этой реакции может быть разным в зависимости от условий ее проведения (см. полимеры):

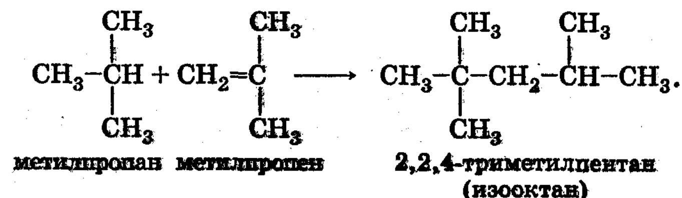


Молекула исходного вещества (в данном примере — этилен) называется **мономером**, *n* — **степенью полимеризации**, полученное высокомолекулярное соединение — полимером, а $(-CH_2-CH_2-)$ — структурное звено полимера.

9. При высоких температурах алкены способны изомеризоваться с образованием более устойчивых структурных изомеров:



10. Молекулы алкенов способны присоединять по двойной связи неполярные молекулы алканов. Эта реакция называется *алкилированием алкенов* и протекает по ионному механизму в условиях кислотного катализа (безводный HF или концентрированная H_2SO_4):

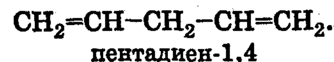


В промышленности при помощи этой реакции из легких алканов и алкенов, которые образовались в результате крекинга, получают высокосортные бензины.

§ 21.2. Алкадиены

АЛКАДИЕНЫ (диены) — непредельные углеводороды, содержащие в молекуле две двойные связи. Общая формула алкадиенов C_nH_{2n-2}. Различают следующие типы двойных связей в алкадиенах.

1. *Изолированные* двойные связи разделены в цепи двумя или более σ-связями:

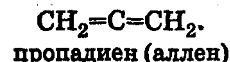


пентадиен-1,4

Свойства таких веществ аналогичны свойствам непредельных углеводородов с одной двойной связью, разница лишь в том, что вместо одной молекулы, например, брома они могут присоединить две. Двойные связи в молекулах таких углеводородов могут вступать в реакции независимо друг от друга.

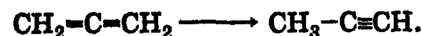
2. *Кумулированные* двойные связи следуют в молекуле непосредственно друг за другом. Такие диены называются *алленами*.

Простейшим представителем является газообразный аллен C_3H_5:



пропадиен (аллен)

Аллены неустойчивы и легко изомеризуются в алкины:

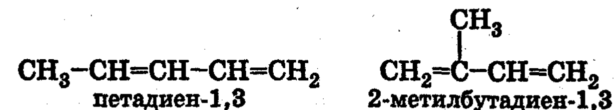


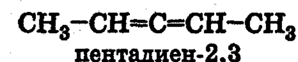
3. *Сопряженные* двойные связи разделены одной σ-связью. Простейшим представителем сопряженных диенов является бутадиен-1,3. В его молекуле все четыре атома углерода находятся в состоянии sp^2-гибридизации, поэтому вся молекула имеет плоскую структуру.

π-Электроны двойных связей образуют единое π-электронное облако (сопряженную систему) и делокализованы между всеми четырьмя атомами углерода. Поэтому можно считать, что порядок всех связей С–С в молекуле бутадиена-1,3 — промежуточный между 1 и 2. Это отображают схемой



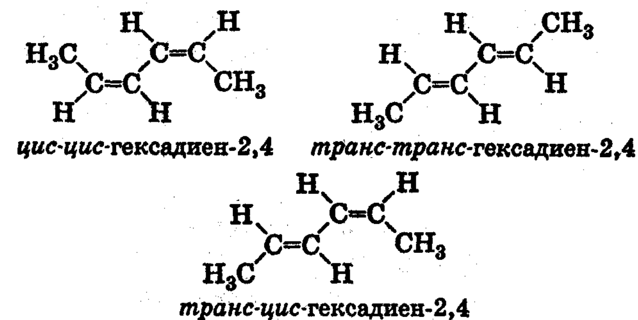
Изомерия алкадиенов. 1. ***Структурная изомерия***, связанная со строением углеродного скелета и с положением двойных связей:





пентадиен-2,3

2. *Пространственная изомерия*, связанная с *цис-транс*-изомерией каждого алкенового фрагмента диенов. Такая изомерия свойственна сопряженным и изолированным диенам, у которых все четыре углеродных атома при двойных связях имеют по два разных заместителя:



3. *Оптическая изомерия* замещенных алленов. Пространственное строение аллена имеет ряд особенностей. Поскольку две двойные связи следуют в молекуле одна за другой, следовательно, концевые группы CH_2 аллена жестко зафиксированы во взаимно перпендикулярных плоскостях.

Если молекула замещенного аллена имеет с каждой стороны два разных заместителя, то для нее возможны две несовместимые конфигурации. Следовательно, такие аллены проявляют оптическую изомерию, не имея в молекуле асимметрического атома углерода.

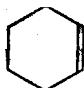
4. ***Межклассовая изомерия*** **с алкинами** и циклоалкенами:



гексадиен-2,4



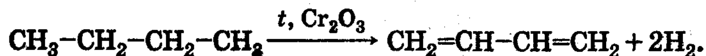
гексин-2



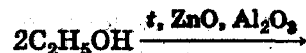
циклогексен

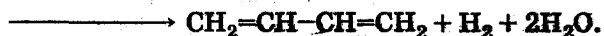
БУТАДИЕН-1,3 (дивинил) — легко сжижающийся бесцветный газ с резким неприятным запахом, $t_{кип} = -4{,}5$ °C. Следующие за ним гомологи — жидкости.

Способы получения. 1. Каталитическое дегидрирование бутана:

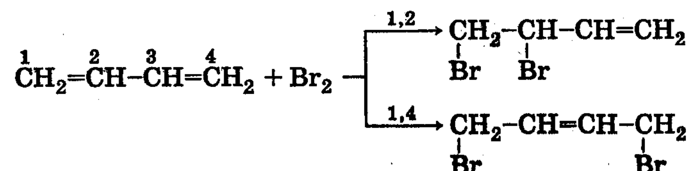


2. ***Реакция Лебедева*** — получение бутадиена из этанола:

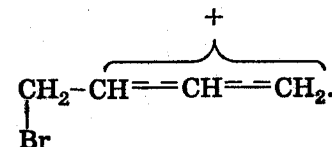




Химические свойства. 1. Бутадиену, как и прочим диенам, свойственны реакции электрофильного присоединения. В зависимости от условий проведения реакции может происходить 1,2- и 1,4-присоединение:

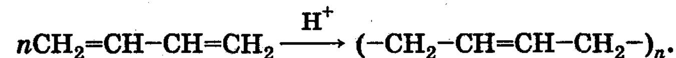


Эта реакция протекает, как и в случае этилена, через стадию образования π-комплекса электрофильной частицы и электронной плотности π-системы молекулы. Затем комплекс перегруппировывается с образованием карбокатиона, в котором сохраняется π-система, объединяющая три атома углерода:

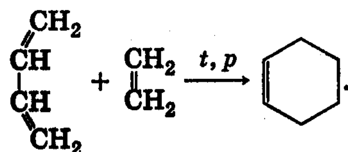


После этого ион Br^- может присоединиться к любому из крайних атомов углерода π-системы молекулы. Обычно образуется смесь двух продуктов присоединения. При низкой температуре происходит в основном 1,2-присоединение, а при высокой — 1,4-присоединение.

2. Полимеризация алкадиенов может протекать как 1,2- или 1,4-присоединение (см. полимеры):

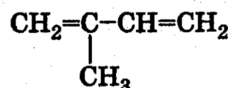


3. Диеновый синтез (*реакция Дильса-Альдера*) — 1,4-присоединение алкена к алкадиену:



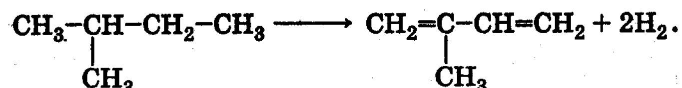
циклогексен

ИЗОПРЕН (2-метилбутадиен-1,3) — ближайший гомолог бутадиена:



Физические свойства. Жидкость, нерастворимая в воде, $t_{кип} = 34$ °C.

Способы получения. 1. Дегидрирование 2-метилбутана, содержащегося в нефтяном сырье:



Химические свойства. 1. Вступает в реакции электрофильного присоединения аналогично бутадиену.

2. Полимеризация.

3. Диеновый синтез.

Применение. Для получения *синтетического каучука* (см. полимеры).

Глава 22. АЛКИНЫ

АЛКИНЫ — непредельные углеводороды, молекулы которых содержат одну тройную связь. Общая формула гомологического ряда алкинов C_nH_{2n-2}. Первый член ряда — ацетилен C_2H_2, поэтому углеводороды этого ряда часто называют ацетиленовыми.

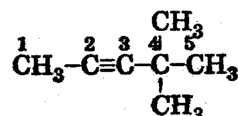
Атомы углерода при тройной связи находятся в состоянии *sp*-гибридизации. Каждый из атомов образует две σ-связи, которые располагаются на одной линии под углом 180° друг к другу; две π-связи образованы перекрыванием пар негибридизованных *p*-электронных облаков и располагаются во взаимно перпендикулярных плоскостях.

Тройная связь, таким образом, является сочетанием одной σ- и двух π-связей, и фрагмент молекулы, состоящий из четырех атомов, располагается вдоль прямой линии.

Номенклатура. Названия алкинов строятся по тому же принципу, что и названия алкенов. Главная цепь выбирается так, чтобы она содержала тройную связь, даже если она не будет при этом самой длинной. В названии соответствующего алкана окончание *-ан* заменяется на *-ин*. Атомы в главной цепи нумеруются, начиная с того конца, к которому тройная связь

расположена ближе; после **названия алкина цифрой** указывается номер атома, после которого в молекуле следует тройная связь. Перед названием главной цепи указывают номер атома, при котором находится заместитель, и название этого заместителя. Если в молекуле присутствуют одинаковые заместители, перед их названием используют приставки *ди-*, *три-* и т. д. Первый член гомологического ряда имеет тривиальное название *ацетилен* вместо *этин*.

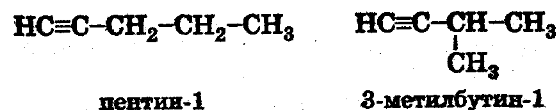
Пример:



4,4-диметилпентин-2

Изомерия. Алкины обладают *структурной* изомерией:

а) изомерия строения углеродного скелета (начиная с C_5H_8):



пентин-1 3-метилбутин-1

б) изомерия положения тройной связи в молекуле (начиная с C_4H_6):



бутин-1 бутин-2

в) межклассовая изомерия алкинов с алкадиенами:



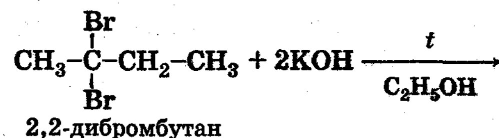
бутин-1 бутадиен-1,3

Пространственная изомерия тройной связи не свойственна.

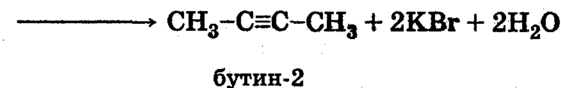
Физические свойства. В ряду алкинов наблюдаются те же закономерности, что и у алканов и алкенов. Температуры плавления и кипения в ряду алкинов увеличиваются с ростом молекулярной массы. При обычных условиях алкины C_2–C_4 — газы, C_5–C_{16} — жидкости, начиная с C_{17} — твердые вещества. Температуры кипения алкинов выше, чем у соответствующих алкенов. Низшие алкины растворяются в воде плохо, однако несколько лучше, чем алканы и алкены. В неполярных органических растворителях низшие алкины растворяются хорошо; например, под давлением в одном объеме ацетона может раствориться до 300 объемов ацетилена.

Именно в виде такого раствора сжатый ацетилен находится в баллонах сварщиков, так как чистый ацетилен при повышенном давлении, в особенности в жидком и твердом состоянии, является веществом взрывчатым. Взрывоопасны также смеси ацетилена с воздухом.

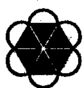
Способы получения. 1. Дегидрогалогенирование дигалогенпроизводных соответствующих алканов, у которых два атома галогена находятся или при одном атоме углерода:



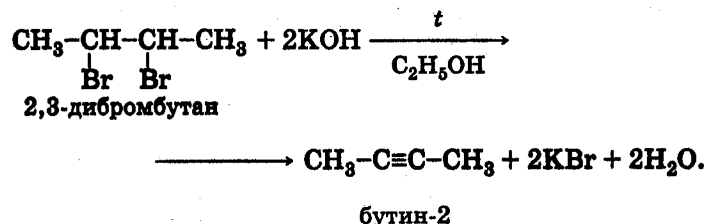
2,2-дибромбутан



бутин-2



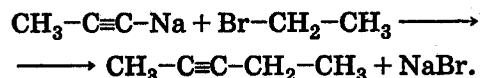
(структура продукта реакции определяется правилом Зайцева), или при двух соседних атомах углерода:



$$CH_3-\underset{Br}{CH}-\underset{Br}{CH}-CH_3 + 2KOH \xrightarrow[C_2H_5OH]{t} CH_3-C\equiv C-CH_3 + 2KBr + 2H_2O.$$

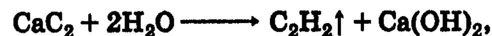
2,3-дибромбутан — бутин-2

2. Высшие алкины с концевой тройной связью можно получить по реакции соответствующих ацетиленидов металлов с алкилгалогенидами:

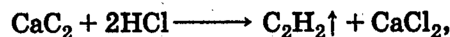


$$CH_3-C\equiv C-Na + Br-CH_2-CH_3 \longrightarrow CH_3-C\equiv C-CH_2-CH_3 + NaBr.$$

3. Низшие алкины можно получить разложением карбидов металлов водой или растворами кислот:



$$CaC_2 + 2H_2O \longrightarrow C_2H_2\uparrow + Ca(OH)_2,$$



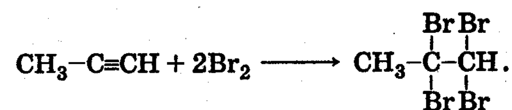
$$CaC_2 + 2HCl \longrightarrow C_2H_2\uparrow + CaCl_2,$$



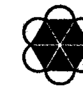
$$Mg_2C_3 + 4H_2O \longrightarrow CH_3-C\equiv CH\uparrow + 2Mg(OH)_2.$$

Химические свойства алкинов. 1. Реакции *электрофильного присоединения* к алкинам протекают медленнее, чем в случае алкенов. Продукты реакции определяются правилом Марковникова.

а) *Галогенирование.* Алкины энергично присоединяют две молекулы галогена:



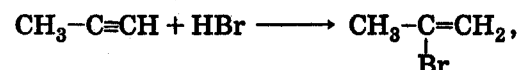
$$CH_3-C\equiv CH + 2Br_2 \longrightarrow CH_3-CBr_2-CHBr_2.$$



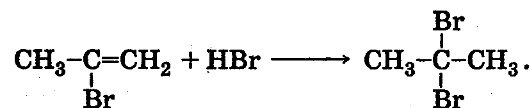
В отсутствие катализатора реакция ацетилена с хлором протекает со взрывом. В присутствии катализаторов ($AlCl_3$, $FeCl_3$) реакции галогенирования протекают сравнительно спокойно.

Алкины, подобно алкенам, способны обесцвечивать бромную воду, что является *качественной реакцией* на тройную связь. При этом газообразные алкины поглощаются бромной водой.

б) Гидрогалогенирование алкинов протекает в две стадии, использование катализатора $AlCl_3$ облегчает протекание реакции:



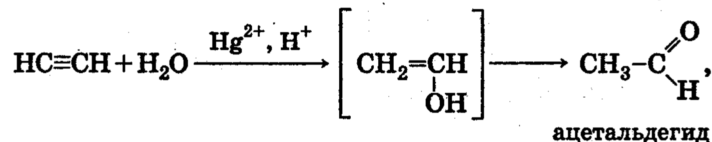
$$CH_3-C\equiv CH + HBr \longrightarrow CH_3-\underset{Br}{C}=CH_2,$$



$$CH_3-\underset{Br}{C}=CH_2 + HBr \longrightarrow CH_3-CBr_2-CH_3.$$

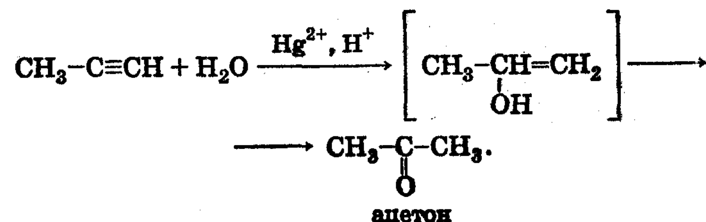
Продукт присоединения одной молекулы HCl к ацетилену (хлорэтилен, или хлорвинил) используется для производства полимера поливинилхлорида (см. полимеры).

в) Гидратация (*реакция Кучерова*) протекает в две стадии. На первой стадии образуется неустойчивый непредельный спирт (енол), который затем изомеризуется в кетон (в случае ацетилена — в альдегид). Эта реакция имеет важное промышленное применение.



$$HC\equiv CH + H_2O \xrightarrow{Hg^{2+},\ H^+} \left[CH_2=\underset{OH}{CH}\right] \longrightarrow CH_3-C\overset{O}{\underset{H}{\lessgtr}},$$

ацетальдегид

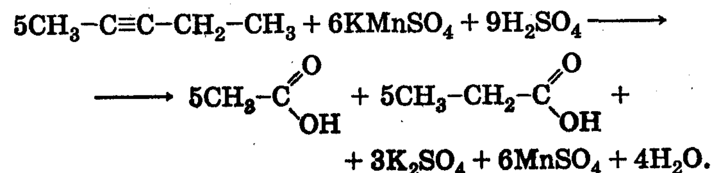


$$CH_3{-}C{\equiv}CH + H_2O \xrightarrow{Hg^{2+},\ H^+} \left[CH_3{-}\underset{\underset{OH}{|}}{C}H{=}CH_2 \right] \longrightarrow CH_3{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}{-}CH_3.$$

ацетон

2. Алкины вступают в **реакции окисления и восстановления.**

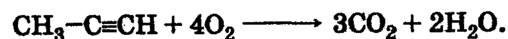
а) *Окисление* алкинов перманганатом калия происходит с расщеплением тройной связи и образованием карбоновых кислот:



$$5CH_3{-}C{\equiv}C{-}CH_2{-}CH_3 + 6KMnSO_4 + 9H_2SO_4 \longrightarrow 5CH_3{-}C(=O){-}OH + 5CH_3{-}CH_2{-}C(=O){-}OH + 3K_2SO_4 + 6MnSO_4 + 4H_2O.$$

Окисление ацетилена перманганатом калия в нейтральной среде протекает с образованием простейшей дикарбоновой кислоты — щавелевой.

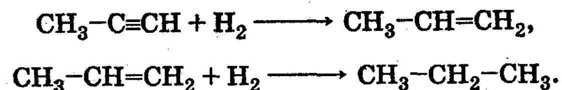
б) *Горение* алкинов в кислороде — сильно экзотермическая реакция:



$$CH_3{-}C{\equiv}CH + 4O_2 \longrightarrow 3CO_2 + 2H_2O.$$

На воздухе алкины горят коптящим пламенем.

в) *Гидрирование* алкинов протекает при нагревании с металлическими катализаторами (Ni, Pt, Pd):



$$CH_3{-}C{\equiv}CH + H_2 \longrightarrow CH_3{-}CH{=}CH_2,$$

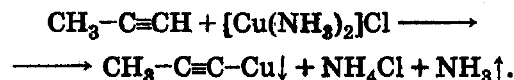
$$CH_3{-}CH{=}CH_2 + H_2 \longrightarrow CH_3{-}CH_2{-}CH_3.$$

3. Алкины-1 проявляют *свойства слабых кислот*, отщепляя атом водорода. Ацетилен и алкины-1 способны образовывать соли (*ацетилениды*) при реакции с одновалентными металлами или их ионами:



$$HC{\equiv}CH + 2Na \xrightarrow{\text{Жидкий } NH_3} NaC{\equiv}CNa + H_2\uparrow.$$

При пропускании алкина-1 через водно-аммиачные растворы хлорида меди (I) или оксида серебра при комнатной температуре образуются осадки ацетиленидов:



$$CH_3{-}C{\equiv}CH + [Cu(NH_3)_2]Cl \longrightarrow CH_3{-}C{\equiv}C{-}Cu\downarrow + NH_4Cl + NH_3\uparrow.$$

Это твердые вещества, ацетилениды серебра — белого цвета, меди — красного. Ацетилениды серебра и меди в сухом состоянии могут разлагаться со взрывом. Ацетилениды легко гидролизуются растворами кислот:



$$CH_3{-}C{\equiv}C{-}Ag + HCl \longrightarrow CH_3{-}C{\equiv}CH\uparrow + AgCl\downarrow.$$

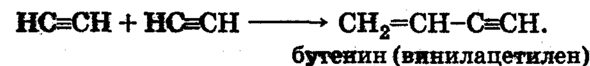
Ацетилениды металлов способны вступать в реакции с галогеналканами, что приводит к образованию алкинов с более длинной цепью:



$$CH_3{-}C{\equiv}C{-}Na + CH_3{-}Br \longrightarrow CH_3{-}C{\equiv}C{-}CH_3 + NaBr.$$

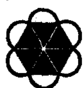
4. Алкины способны к *полимеризации*.

а) Ацетилен димеризуется при пропускании через водно-аммиачный раствор CuCl:

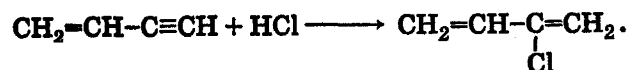


$$HC{\equiv}CH + HC{\equiv}CH \longrightarrow CH_2{=}CH{-}C{\equiv}CH.$$

бутенин (винилацетилен)



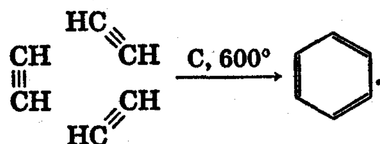
Винилацетилен легко присоединяет одну молекулу хлороводорода, образуя *хлоропрен*, используемый для получения искусственного каучука:



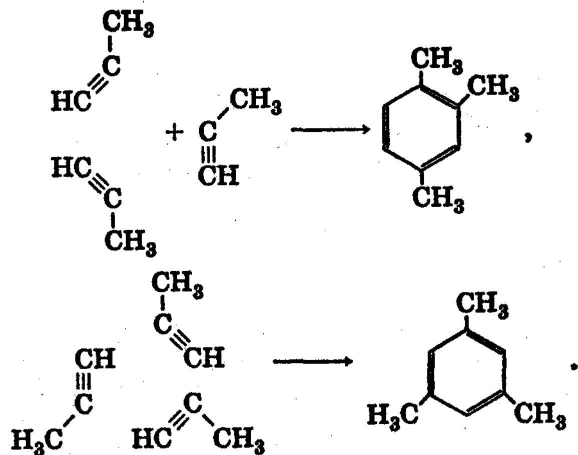
$$CH_2{=}CH{-}C{\equiv}CH + HCl \longrightarrow CH_2{=}CH{-}C(Cl){=}CH_2.$$

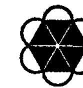
хлоропрен
(2-хлорбутадиен-1,3)

б) Тримеризация ацетилена на активированном угле (*реакция Зелинского*) приводит к образованию бензола:



Аналогичная реакция пропина приводит к образованию смеси 1,2,4- и 1,3,5-триметилбензола (мезитилена):





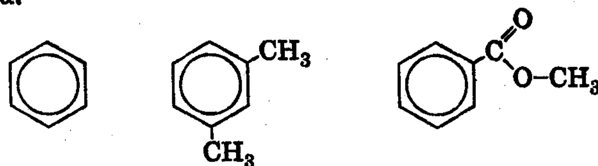
Применение алкинов. Ацетилен служит сырьем для получения многих ценных органических веществ. Из него получают ацетальдегид, хлоропрен (мономер синтетического каучука), хлорвинил (мономер поливинилхлорида), хлорзамещенные производные этана (например, 1,1,2,2-тетрахлорэтан), используемые в качестве растворителей.

Ацетилен используется для сварки металлов, так как при его горении в кислороде развивается высокая температура (около 3000 °C).

Глава 23. АРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ. АРЕНЫ

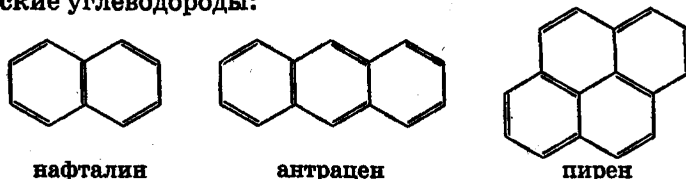
АРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ — органические соединения, молекулы которых содержат одно или несколько бензольных колец — устойчивых шестиатомных циклических групп атомов с особым типом связи. Простейшей структурой такого типа является бензол (C_6H_6). Ароматические структуры могут относиться к двум типам:

1) тип бензола, его гомологов и производных бензола:



бензол *м*-ксилол метилбензоат

2) полиядерные (конденсированные) ароматические углеводороды:



нафталин антрацен пирен

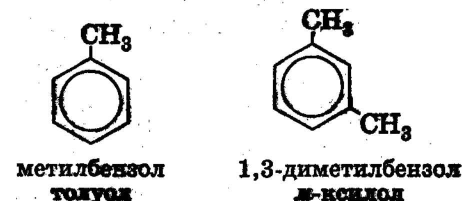


Конденсированные структуры могут содержать и большее число бензольных ядер. Большое количество подобных углеводородов содержится в каменноугольной смоле. Доказано, что многие полиядерные углеводороды являются канцерогенными веществами (вызывают образование злокачественных опухолей).

Углеводороды гомологического ряда бензола (*арены*) имеют общую формулу C_nH_{2n-6}.

Физические свойства. Первые члены гомологического ряда аренов — бесцветные жидкости легче воды. С водой не смешиваются, в органических веществах растворяются хорошо. Имеют слабый приятный запах. Большинство аренов токсичны, некоторые из них канцерогенны.

Номенклатура. Все арены рассматриваются как производные бензола, поэтому корнем названия является слово «бензол», а названия заместителей с указанием их положения приводятся перед ним. Если углеводород является монозамещенным производным бензола, то из-за симметрии бензольного ядра указывать положение заместителя нет необходимости. Если заместителей два или больше, то указывают их относительное расположение в бензольном ядре. Многие производные бензола имеют общепринятые тривиальные названия, которые можно использовать при построении систематических названий:

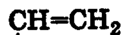


метилбензол
толуол

1,3-диметилбензол
м-ксилол

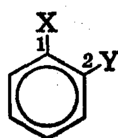


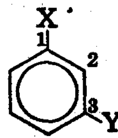

изопропилбензол
кумол

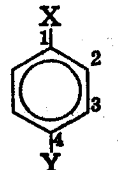



винилбензол
стирол

Если в молекуле арена имеются два или большее число заместителей, то можно использовать другую систему для обозначения их взаимного расположения. Так, существуют три варианта расположения заместителя Y относительно заместителя X: *орто-* (обозначается буквой *о-*), *мета-* (*м-*) и *пара-* (*п-*):



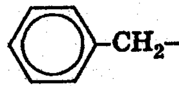




орто-изомер (1,2-) *мета*-изомер (1,3-) *пара*-изомер (1,4-)

Простейшие ароматические радикалы называются *фенил* и *бензил*:

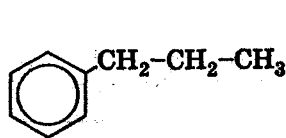

фенил
(часто обозначается как Ph)



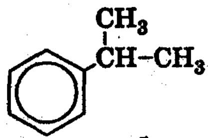
бензил

Изомерия. ***Структурная*** **изомерия:**

а) изомерия, связанная со строением заместителя:

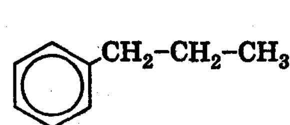


пропилбензол

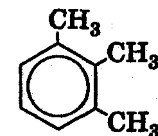


изопропилбензол

б) изомерия, связанная с наличием разного количества заместителей:

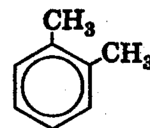


пропилбензол

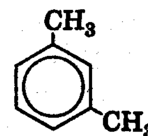


1,2,3-триметилбензол

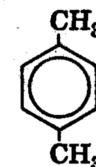
в) изомерия положения заместителей относительно друг друга в кольце (*орто-*, *мета-* и *пара*-изомеры):



о-диметилбензол
(1,2-диметилбензол)

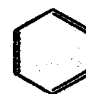


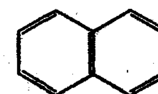
м-диметилбензол
(1,3-диметилбензол)

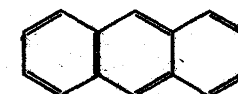


п-диметилбензол
(1,4-диметилбензол)

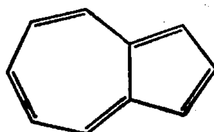
КРИТЕРИЙ АРОМАТИЧНОСТИ (правило Хюккеля) — *ароматической* может считаться молекула, имеющая плоский циклический скелет, число обобщенных электронов в замкнутой π-системе которой равно $4n + 2$, где n — целое число. Таким образом, число обобщенных электронов в ароматической молекуле может быть равно 6, 10, 14 и т. д. Правило Хюккеля описывает ароматический характер не только самого бензола и полиядерных ароматических углеводородов:


бензол C_6H_6
6 π-электронов


нафталин $C_{10}H_8$
10 π-электронов

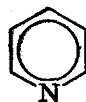

антрацен $C_{14}H_{10}$
14 π-электронов

но и такой небензоидной структуры, как ***азулен*** (изоэлектронный аналог нафталина, образован сочлененными циклами из семи и пяти атомов углерода):



азулен $C_{10}H_8$
10 π-электронов

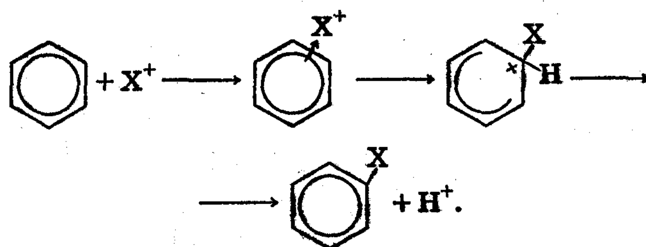
и гетероциклических соединений, например ***пиридина*** (изоэлектронный аналог бензола):



пиридин
6 π-электронов (5 — от атомов углерода, 1 — от атома азота)

ЭЛЕКТРОФИЛЬНОЕ ЗАМЕЩЕНИЕ (S_E) — механизм реакции ароматических углеводородов с молекулами, содержащими электрофильные частицы.

Механизм реакции S_E можно представить следующим образом:



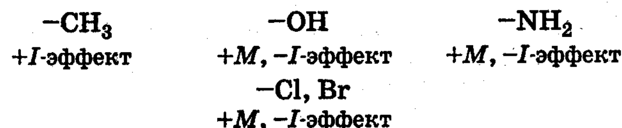
На первой стадии электрофильная частица X^+ притягивается к π-электронному облаку и образует с ним π-комплекс — промежуточное соединение, в котором X^+ удерживается общим электронным облаком. Затем два из шести π-электронов кольца образуют σ-связь между электрофилом X^+ и одним из атомов углерода. При этом ароматичность системы нарушается, так как в кольце остаются только четыре π-электрона, распределенных между пятью атомами углерода. Образуется σ-комплекс — неустойчивое промежуточное соединение. Для восстановления ароматичности σ-комплекс выбрасывает протон, а два электрона связи C—H переходят в π-электронную систему.

ПРАВИЛА ОРИЕНТАЦИИ (ЗАМЕЩЕНИЯ) В БЕНЗОЛЬНОМ КОЛЬЦЕ. Реакции электрофильного замещения в молекуле бензола приводят к образованию монозамещенных производных, которые не имеют изомеров из-за симметрии молекулы бензола. Если же электрофильное замещение происходит в молекуле монозамещенного бензола, то возможно образование трех разных изомерных продуктов (*орто*-, *мета*- и *пара*-изомеров). В зависимости от характера заместителя в молекуле монозамещенного бензола второй заместитель ориентируется не случайным образом, а направляется к определенному положению в кольце.

Заместитель, уже присутствующий в бензольном кольце, нарушает равномерное распределение электронной плотности, и в кольце появляются положения с повышенной и пониженной электронной плот-

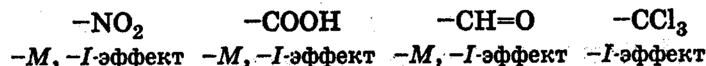
ностью. Последующие заместители-электрофилы стремятся вступить в положения с повышенной электронной плотностью. Таким образом, заместители, уже имеющиеся в бензольном кольце, определяют направление реакций замещения и, соответственно, строение продукта реакции.

Все заместители делятся на два типа. *Заместители (ориентанты) 1-го рода* увеличивают электронную плотность и направляют реакции замещения преимущественно в *орто-* и *пара-*положения. К ним относятся следующие группы (внизу указаны электронные эффекты, которые производят эти группы):



Все заместители 1-го рода (кроме галогенов) увеличивают активность бензольного кольца и облегчают вступление второго заместителя. Например, бензол не реагирует с бромом без катализатора, а фенол и анилин легко реагируют с бромной водой при обычных условиях.

Заместители (ориентанты) 2-го рода направляют последующее замещение преимущественно в *мета-*положение. К ним относятся следующие группы (внизу указаны электронные эффекты, которые производят эти группы):

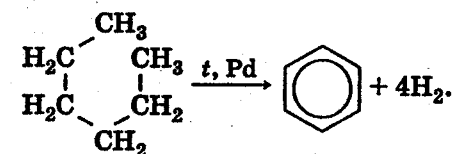


Все заместители 2-го рода уменьшают активность бензольного кольца и затрудняют вступление второго заместителя.

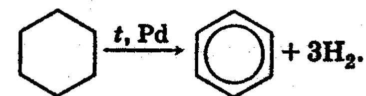
БЕНЗОЛ (C_6H_6) — простейший ароматический углеводород, первый член гомологического ряда аренов. Атомы углерода в бензоле находятся в состоянии sp^2-гибридизации; каждый из шести атомов углерода образует σ-связи: две — с соседними атомами углерода и одну — с атомом водорода. Все σ-связи лежат в одной плоскости; таким образом, весь σ-скелет молекулы плоский. Валентные углы между связями 120°. Шесть негибридных *p*-орбиталей располагаются перпендикулярно плоскости бензольного кольца, перекрываясь, они образуют единую круговую π-систему. Все связи в кольце равноценны, длина связи С–С в бензоле имеет промежуточное значение (0,139 нм) между длиной связи С–С в алканах (0,154 нм) и в алкенах (0,133 нм).

Круговое сопряжение дает выигрыш в энергии 150 кДж/моль. Это — так называемая ***энергия сопряжения***, та энергия, которую нужно затратить, чтобы нарушить ароматическую систему бензола.

Способы получения. 1. Дегидроциклизация *н*-гексана:

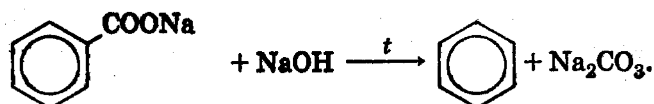


2. Дегидрирование циклогексана:



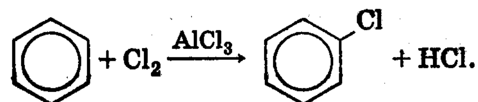
3. Тримеризация ацетилена (см. алкины):

4. Декарбоксилирование солей бензойной кислоты сплавлением со щелочами:



Химические свойства. 1. Реакции электрофильного замещения.

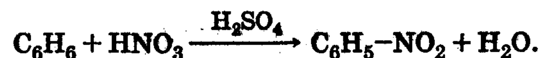
а) *Галогенирование.* Бензол и его гомологи взаимодействуют с хлором или бромом в присутствии катализаторов — безводных $AlCl_3$, $FeCl_3$, $AlBr_3$:



Роль катализатора заключается в поляризации нейтральной молекулы галогена с образованием из нее электрофильной частицы:



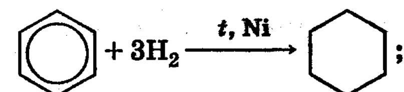
б) *Нитрование* бензола проводят нитрующей смесью (смесью концентрированных азотной и серной кислот):



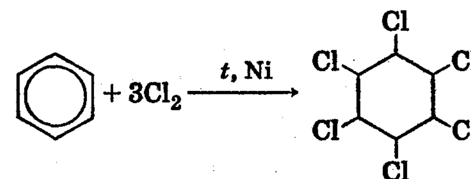
в) Алкилирование по Фриделю-Крафтсу — см. далее, способы получения толуола и стирола.

2. Реакции присоединения протекают с нарушением ароматической системы и поэтому требуют больших затрат энергии (необходимы жесткие условия):

а) *гидрирование* бензола:



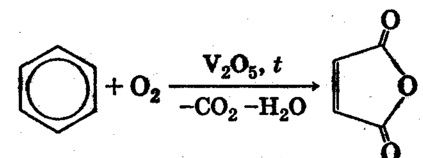
б) радикальное галогенирование бензола происходит при взаимодействии его паров с хлором под воздействием жесткого ультрафиолетового излучения. При этом бензол присоединяет три молекулы хлора и образует твердый продукт — *гексахлорциклогексан* $C_6H_6Cl_6$:



(атомы водорода в молекуле $C_6H_6Cl_6$ не указаны).

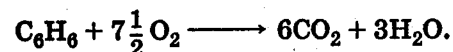
Гексахлорциклогексан (гексахлоран) обладает сильными инсектицидными свойствами.

3. *Окисление* бензола кислородом воздуха происходит в присутствии катализатора при нагревании:



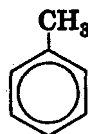
ангидрид малеиновой кислоты

4. Бензол и его гомологи *горят* в кислороде коптящим пламенем:



$$C_6H_6 + 7\frac{1}{2}O_2 \longrightarrow 6CO_2 + 3H_2O.$$

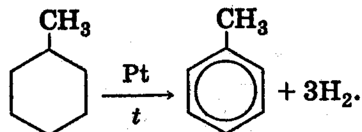
ТОЛУОЛ (C_7H_8) — гомолог бензола:



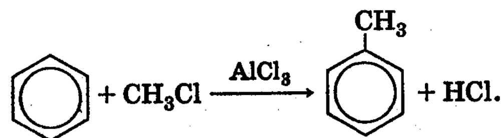
Физические свойства. Бесцветная жидкость со слабым характерным запахом, $t_{пл} = -95$ °C, $t_{кип} = 111$ °C. С водой не смешивается и в ней не растворяется, хорошо растворяется в органических растворителях.

Способы получения. 1. Дегидроциклизация *н*-гептана под давлением на катализаторе.

2. Каталитическое дегидрирование метилциклогексана:



3. Алкилирование бензола по Фриделю-Крафтсу:

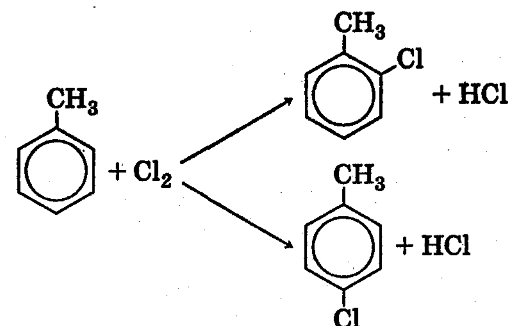


Химические свойства. Толуол способен к реакциям электрофильного замещения, что обусловлено его

ароматической системой, и к реакциям радикального замещения, обусловленным его боковой алкильной цепью. Эти же две группы реакций характерны и для других гомологов бензола.

1. Реакции *электрофильного замещения* в бензольном кольце происходят в *орто-* и *пара*-положениях по отношению к алкильному радикалу, так как метильная группа является ориентантом 1-го рода.

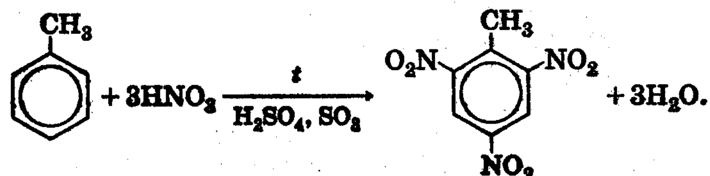
а) *Галогенирование* толуола на катализаторе ($AlCl_3$, $AlBr_3$, $FeCl_3$, $FeBr_3$):



При хлорировании толуола образуется смесь изомеров, а при бромировании среди продуктов преобладает *пара*-изомер из-за большего размера атома брома и пространственных затруднений, которые он испытывает в *орто*-положении к метильной группе.

б) *Нитрование* толуола. Под действием даже разбавленной азотной кислоты толуол нитруется с образованием смеси *орто-* и *пара*-нитротолуолов. Нитрование толуола нитрующей смесью при нагревании позволяет получить динитропроизводное (2,4-динитротолуол). Если же нитрование проводится азотной

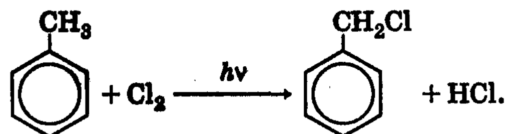
кислотой в присутствии олеума, то продуктом реакции является 2,4,6-тринитротолуол:



Тринитротолуол (*тол, тротил*) — широко используемое взрывчатое вещество. Мощность взрывов (в том числе и ядерных) оценивается тротиловым эквивалентом.

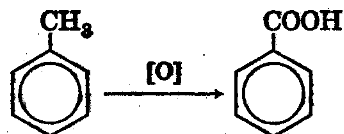
2. *Гидрирование* толуола приводит к образованию метилциклогексана.

3. *Замещение* в боковой цепи протекает по радикальному механизму (S_R):



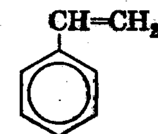
Проводя реакцию в избытке галогена, можно последовательно заместить все три атома водорода метильного радикала на атомы галогена.

4. Толуол *окисляется* подкисленным раствором перманганата калия с образованием бензойной кислоты:



Применение. Толуол используется в качестве растворителя и реагента в синтезе красителей. Большие количества толуола расходуются на производство взрывчатого вещества тринитротолуола.

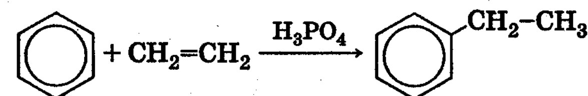
СТИРОЛ (винилбензол) C_8H_8 — простейшее производное бензола с непредельным углеводородным радикалом:

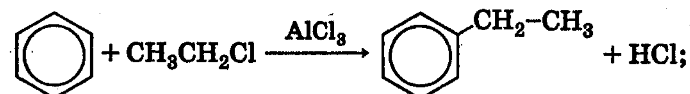


Физические свойства. Бесцветная жидкость с приятным запахом. $t_{пл} = -30$ °C, $t_{кип} = 145$ °C.

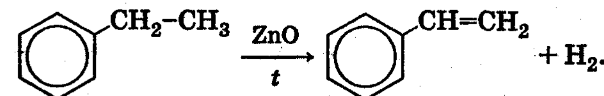
Способы получения. Стирол получают из бензола в две стадии:

1) *алкилирование* бензола этиленом или галогенэтаном:





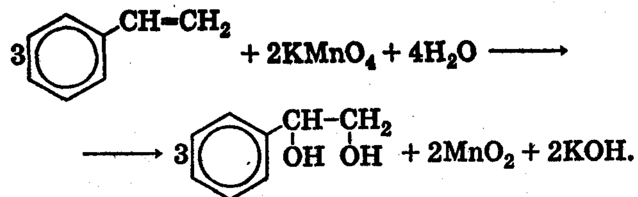
2) каталитическое дегидрирование полученного этилбензола:



Химические свойства. 1. Чрезвычайно склонен к полимеризации. На свету полимеризуется при нормальной температуре.

2. Легко вступает в реакции присоединения по двойной связи.

3. Легко окисляется водным раствором перманганата калия с образованием двухатомного ароматического спирта:



Применение. Стирол используется для получения ценного полимера — полистирола и для получения бутадиен-стирольных каучуков сополимеризацией с дивинилом (см. полимеры).

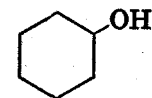
Глава 24. СПИРТЫ. ПРОСТЫЕ ЭФИРЫ. ФЕНОЛ

§ 24.1. Спирты

СПИРТЫ — производные углеводородов, в которых один или несколько атомов водорода замещены на гидроксильную группу –OH. По числу гидроксильных групп в молекуле спирты делятся на *одноатомные* и *многоатомные*. По строению углеводородного скелета спирты также подразделяют на алифатические, циклические, ароматические спирты и фенолы.

Циклические спирты — производные циклоалканов, у которых гидроксильная группа связана с атомом углерода цикла.

Циклогексанол — гигроскопичное кристаллическое бесцветное вещество ($t_{пл}$ = 25 °C) с запахом камфоры, плохо растворимое в воде.

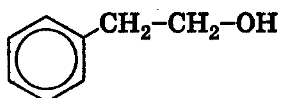


циклогексанол

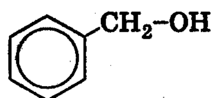
По своим химическим свойствам является типичным вторичным спиртом. **В промышленности** производится в больших объемах каталитическим гидрированием фенола (см. фенол). Используется в качестве растворителя, а также как промежуточный

продукт в синтезе полиамидных волокон — найлона и капрона.

Ароматические спирты — производные ароматических углеводородов, содержащие гидроксильную группу у атома углерода в боковой цепи. Простейший ароматический спирт — *бензиловый* (фенилметанол):



2-фенилэтиловый спирт

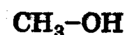


бензиловый спирт

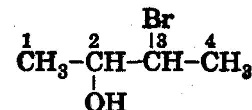
Бензиловый спирт — трудно растворимая в воде жидкость со слабым запахом. В виде сложных эфиров содержится во многих ароматических смолах и эфирных маслах растений; например, эфир бензилового спирта и уксусной кислоты — основное действующее начало эфирного масла жасмина. Следующий член гомологического ряда ароматических спиртов — *фенилэтиловый спирт*. Один из его изомеров, 2-фенилэтанол, является основной составной частью розового масла.

Номенклатура. Названия спиртов образуют, добавляя окончание *-ол* к названию углеводорода с самой длинной углеродной цепью, включающей гидроксильную группу. Нумерацию цепи начинают с того конца, ближе к которому расположена гидроксильная группа. Положение группы указывается цифрой после названия спирта. У циклических спиртов нумерацию атомов углерода в цикле начинают с того атома, при котором находится гидроксильная группа, и ведут таким образом, чтобы заместитель получил возможно меньший номер. Если гидроксильных групп в молекуле несколько, в названии спирта используется окончание *-диол*, *-триол* и т. д. Кроме того, широко используется заместительная номенклатура, по которой название спирта производится от соответствующего углеводородного радикала с окончанием *-овый* с добавлением слова *«спирт»*.

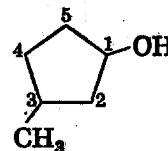
Примеры:



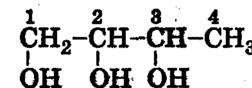
метанол (метиловый спирт)



3-бромбутанол-2



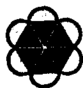
3-метилциклопентанол



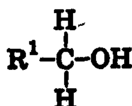
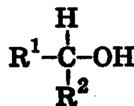
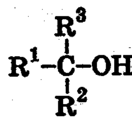
бутантриол-1,2,3

Для фенолов и многоатомных спиртов широко распространены тривиальные названия. Кроме того, некоторые классы спиртов, например, алифатические спирты, имеют исторически сложившиеся названия: одноатомные — алкоголи, двухатомные спирты — гликоли, трехатомные — глицерины, четырехатомные — эритриты.

АЛИФАТИЧЕСКИЕ ОДНОАТОМНЫЕ СПИРТЫ — гидроксильные производные предельных алифатических углеводородов. Общая формула гомологического ряда $C_nH_{2n+1}OH$. Спирты делят на *первичные*, *вторичные* и *третичные*, в зависимости от того, с



каким атомом углерода (первичным, вторичным или третичным) связана группа –OH:

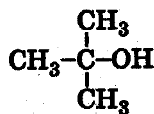
первичные спирты вторичные спирты третичные спирты

Изомерия. 1. ***Структурная*** **изомерия:**

а) изомерия *углеродного скелета* (начиная с C_4H_9OH):

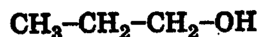
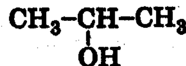


бутанол-1

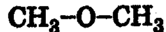
2-метилпропанол-1 диметилэтанол

б) изомерия *положения гидроксильной группы* (начиная с C_3H_7OH):

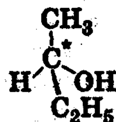
пропанол-1 пропанол-2 (изопропанол)

в) *межклассовая* изомерия с простыми эфирами:

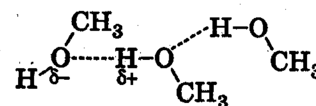
этанол диметиловый эфир

2. Простейший спирт, обладающий *оптической* изомерией — бутанол-2:

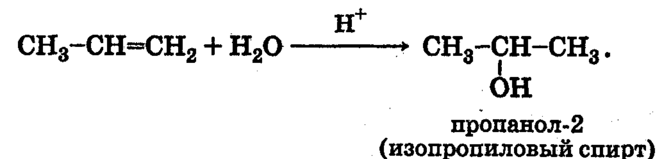




Физические свойства спиртов. Спирты до C_{15} — жидкости, высшие спирты — твердые вещества. Низшие спирты смешиваются с водой в любых соотношениях. С ростом молекулярной массы растворимость спиртов в воде падает, высшие спирты практически нерастворимы. Низшие гомологи обладают слабым характерным алкогольным запахом, средние имеют сильный, часто неприятный запах. Третичные спирты отличаются характерным запахом плесени. Высшие гомологи не имеют запаха. Спирты имеют высокие температуры плавления и кипения за счет образования межмолекулярных водородных связей:

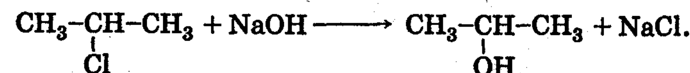


Способы получения. 1. Гидратация алкенов протекает при нагревании в присутствии серной кислоты по правилу Марковникова:



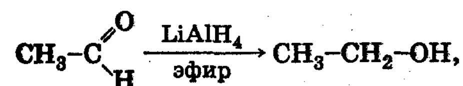
пропанол-2
(изопропиловый спирт)

2. Гидролиз алкилгалогенидов под действием водных растворов щелочей. Реакция протекает по механизму *нуклеофильного замещения* (S_N):



3. Восстановление карбонильных соединений. При восстановлении альдегидов образуются пер-

вичные спирты, при восстановлении кетонов — вторичные:

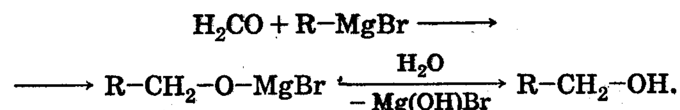


$$CH_3-C(=O)H \xrightarrow[\text{эфир}]{LiAlH_4} CH_3-CH_2-OH,$$



$$CH_3-\underset{\|\atop O}{C}-CH_3 \xrightarrow[\text{эфир}]{LiAlH_4} CH_3-\underset{|\atop OH}{CH}-CH_3.$$

4. Действие *реактивов Гриньяра* R–MgBr на карбонильные соединения:



$$H_2CO + R-MgBr \longrightarrow$$
$$\longrightarrow R-CH_2-O-MgBr \xrightarrow[-\,Mg(OH)Br]{H_2O} R-CH_2-OH.$$

Из формальдегида по этой реакции получаются первичные спирты, из других альдегидов — вторичные, из кетонов — третичные.

5. Этанол получают при спиртовом брожении глюкозы или фруктозы:



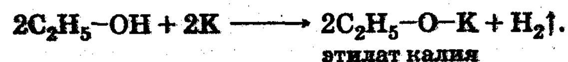
$$C_6H_{12}O_6 \rightarrow 2C_2H_5OH + 2CO_2\uparrow.$$

Катализатором этой реакции являются ферменты (энзимы), вырабатываемые дрожжевыми грибками.

Химические свойства. В химические реакции спирты могут вступать за счет своей функциональной группы –OH или же за счет углеводородного радикала.

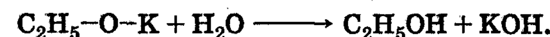
1. Реакции с участием группы –OH могут протекать с разрывом связи между кислородом и водородом. К ним относятся:

а) реакции безводных спиртов со щелочными металлами:



$$2C_2H_5-OH + 2K \longrightarrow \underset{\text{этилат калия}}{2C_2H_5-O-K} + H_2\uparrow.$$

В этой реакции спирт проявляет свойства кислоты (отщепляет протон) благодаря тому, что связь O–H поляризована. *Алкоголяты* — твердые белые вещества, растворимые в спирте. Поскольку спирты — очень слабые кислоты, их соли (алкоголяты) полностью разлагаются водой (гидролизуются):



$$C_2H_5-O-K + H_2O \longrightarrow C_2H_5OH + KOH.$$

Кислотные свойства убывают при переходе от первичных к третичным спиртам.

Алкоголяты можно получить взаимодействием спирта с амидом или гидридом щелочного металла:



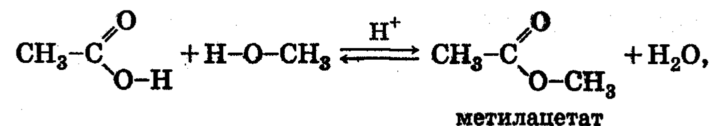
$$C_2H_5OH + NaNH_2 \longrightarrow C_2H_5ONa + NH_3\uparrow,$$



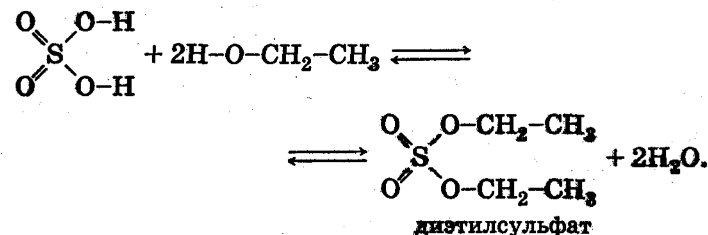
$$C_2H_5OH + NaH \longrightarrow C_2H_5ONa + H_2\uparrow.$$

Со щелочами спирты не взаимодействуют;

б) образование сложных эфиров под действием органических и минеральных кислот (*реакции этерификации*):



$$CH_3-C(=O)-O-H + H-O-CH_3 \overset{H^+}{\rightleftarrows} \underset{\text{метилацетат}}{CH_3-C(=O)-O-CH_3} + H_2O,$$

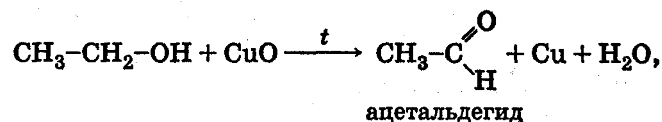


$$(O=)_2S(-O-H)_2 + 2H-O-CH_2-CH_3 \rightleftarrows$$
$$\rightleftarrows \underset{\text{диэтилсульфат}}{(O=)_2S(-O-CH_2-CH_3)_2} + 2H_2O.$$

В реакциях этерификации атом водорода отщепляется от спирта, а группа –OH — от кислоты. Эти реак-

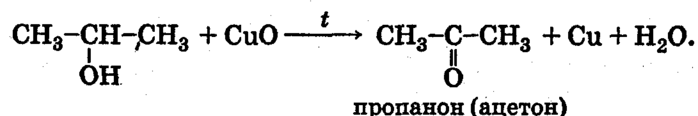
ции являются сильно обратимыми; чтобы сместить равновесие в сторону образования эфира, необходимо связывать образующуюся воду;

в) *окисление* спиртов. Под действием мягкого окислителя — оксида меди (II) — первичные спирты окисляются в альдегиды, вторичные — в кетоны, а третичные спирты в этих условиях не окисляются:



$$CH_3{-}CH_2{-}OH + CuO \xrightarrow{t} CH_3{-}CHO + Cu + H_2O,$$

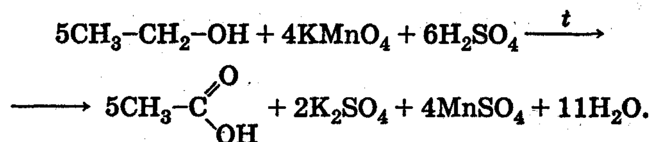
ацетальдегид



$$CH_3{-}CH(OH){-}CH_3 + CuO \xrightarrow{t} CH_3{-}C(=O){-}CH_3 + Cu + H_2O.$$

пропанон (ацетон)

Очень часто при окислении первичных спиртов с использованием в качестве окислителей перманганата или дихромата калия, реакция протекает более глубоко и полученный альдегид сразу окисляется до карбоновой кислоты:

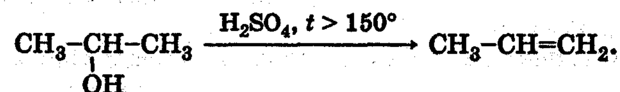


$$5CH_3{-}CH_2{-}OH + 4KMnO_4 + 6H_2SO_4 \xrightarrow{t} 5CH_3{-}COOH + 2K_2SO_4 + 4MnSO_4 + 11H_2O.$$

этановая (уксусная) кислота

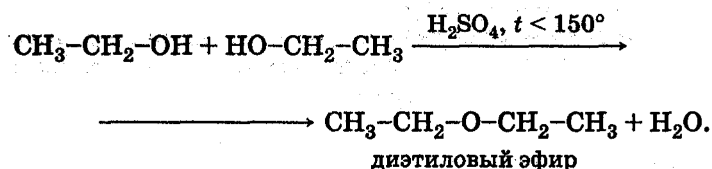
2. *Реакции, сопровождающиеся разрывом связи* C–O:

а) *Внутримолекулярная дегидратация спиртов* протекает при нагревании свыше 150 °C с образованием алкенов:



$$CH_3{-}CH(OH){-}CH_3 \xrightarrow{H_2SO_4,\ t > 150^\circ} CH_3{-}CH{=}CH_2.$$

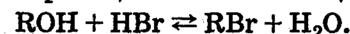
б) *Межмолекулярная дегидратация спиртов* происходит при умеренном нагревании в присутствии водоотнимающего средства:



$$CH_3{-}CH_2{-}OH + HO{-}CH_2{-}CH_3 \xrightarrow{H_2SO_4,\ t < 150^\circ} CH_3{-}CH_2{-}O{-}CH_2{-}CH_3 + H_2O.$$

диэтиловый эфир

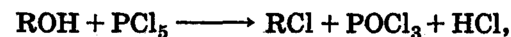
в) Слабые основные свойства спиртов проявляются в обратимых реакциях с галогеноводородами:



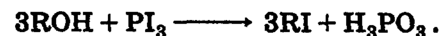
$$ROH + HBr \rightleftarrows RBr + H_2O.$$

Основные свойства возрастают от первичных к третичным спиртам, третичные спирты реагируют быстро, вторичные и первичные — медленно. Легче всего эта реакция протекает с иодоводородной кислотой.

Получить из спиртов галогенпроизводные можно также с использованием таких реагентов, как галогениды фосфора:

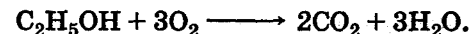


$$ROH + PCl_5 \longrightarrow RCl + POCl_3 + HCl,$$



$$3ROH + PI_3 \longrightarrow 3RI + H_3PO_3.$$

3. *Горение* спиртов:



$$C_2H_5OH + 3O_2 \longrightarrow 2CO_2 + 3H_2O.$$

МЕТАНОЛ (метиловый спирт) CH_3OH — простейший одноатомный спирт. Имеет еще одно название — древесный спирт, так как получается при сухой перегонке древесины.

Физические свойства. Метанол — бесцветная жидкость со слабым винным запахом, неограниченно рас-

творимая в воде. Является сильным ядом! $t_{пл} = -98$ °C, $t_{кип} = 64,5$ °C, $\rho = 0,79$ г/см^3.

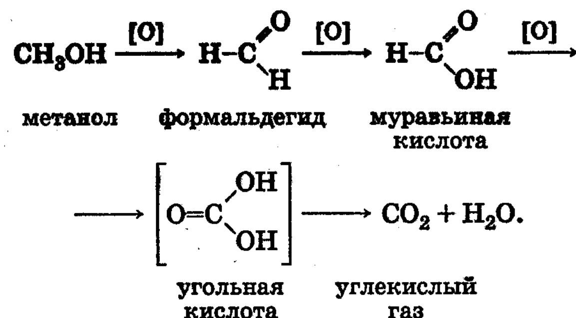
Получение. В промышленности метанол в больших количествах получают каталитической реакцией:



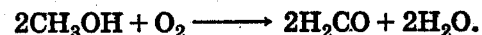
$$CO + 2H_2 \xrightarrow{t,\ p,\ ZnO,\ CuO} CH_3OH.$$

Химические свойства: они типичны для одноатомных спиртов.

Из-за особенности строения молекулы, а именно потому, что атом углерода, к которому присоединяется гидроксильная группа, остальными тремя связями связан с атомами водорода, последовательное окисление метанола дает не два продукта (альдегид и карбоновую кислоту), а три (формальдегид, муравьиная кислота и углекислый газ):



Важной промышленной реакцией является синтез формальдегида из метанола:



$$2CH_3OH + O_2 \longrightarrow 2H_2CO + 2H_2O.$$

Применение. Метиловый спирт применяется для производства формальдегида, уксусной кислоты; его используют как растворитель в производстве красителей и лекарственных средств. В лабораторной практике метанол является исходным веществом для синтеза большинства метилирующих реагентов (при помощи которых в молекулы органических веществ вводится радикал метил).

ЭТАНОЛ (этиловый спирт) C_2H_5OH — ближайший гомолог метанола.

Физические свойства. Этанол — бесцветная жидкость со специфическим алкогольным запахом, неограниченно растворимая в воде. $t_{пл} = -114$ °C, $t_{кип} = 78,4$ °C, $\rho = 0,79$ г/см^3.

Получение: 1. Гидратация этилена.

2. Спиртовое брожение глюкозы



$$C_6H_{12}O_6 \longrightarrow 2C_2H_5OH + 2CO_2\uparrow.$$

В промышленности большое количество этилового спирта получают из растительного сырья, содержащего крахмал: клубней картофеля, зерен злаков.

Химические свойства: они типичны для одноатомных спиртов.

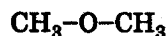
Применение. Этанол применяют для производства ацетальдегида, уксусной кислоты, бутадиена; в качестве растворителя для красителей и лекарственных средств; в пищевой промышленности для производства ликеро-водочных изделий. Этанол обладает способностью экстрагировать из органов растений содержащиеся в них биологически активные и красящие вещества, поэтому он применяется в пищевой и фармацевтической промышленности для получения настоек.

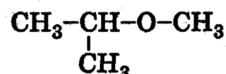
§ 24.2. Простые эфиры

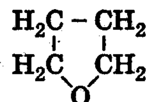
ПРОСТЫЕ ЭФИРЫ — соединения, в которых два углеводородных радикала связаны атомом кислорода. Если радикалы разные, то эфир называют *смешанным*. Простые эфиры могут быть как алифатического, так и циклического строения.

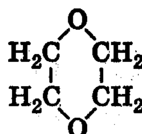
Номенклатура простых эфиров. Названия простых эфиров состоят из слова «эфир» и стоящего перед ним названия углеводородных радикалов. Если эфир симметричный, то перед названием радикала употребляется приставка *ди-*. В названии смешанного эфира приводятся названия обоих радикалов. Циклические простые эфиры часто имеют тривиальные названия.

Примеры:

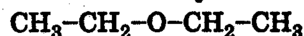

диметиловый эфир


изопропилметиловый эфир

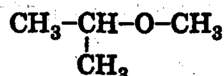

тетрагидрофуран


диоксан

Изомерия. 1. Структурная изомерия связана со строением углеродного скелета и положением группы –O– в молекуле:


диэтиловый эфир

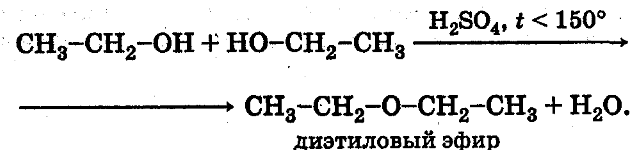

метилпропиловый эфир


метилизопропиловый эфир

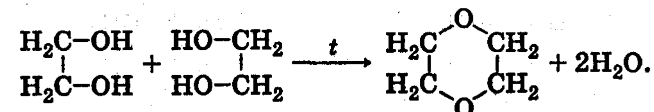
2. Межклассовая изомерия со спиртами.

Физические свойства. Простые эфиры имеют более низкие температуры плавления и кипения, чем изомерные им спирты. Это связано с тем, что простые эфиры в отличие от спиртов не образуют водородных связей. По этой же причине они почти не растворяются в воде. Диметиловый и метилэтиловый эфиры при обыкновенной температуре — газы. Диэтиловый эфир — бесцветная легколетучая жидкость с приятным запахом.

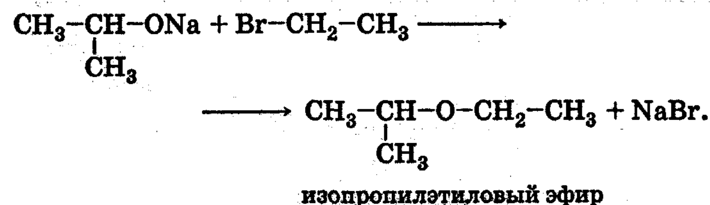
Способы получения. 1. *Межмолекулярная дегидратация спиртов* происходит при умеренном нагревании в присутствии водоотнимающего средства:


диэтиловый эфир

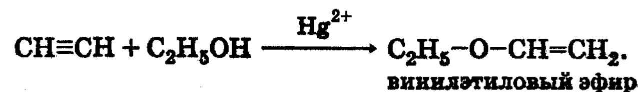
Межмолекулярной дегидратацией двухатомного спирта этиленгликоля получают циклический эфир *диоксан*:



2. *Синтез Вильямсона* — получение простого эфира действием алкоголята металла на алкилгалогенид:


изопропилэтиловый эфир

3. Реакцией ацетилена с этиловым спиртом в присутствии солей Hg (II) можно получить винилэтиловый эфир, образованный виниловым спиртом — соединением, неустойчивым в свободном состоянии:

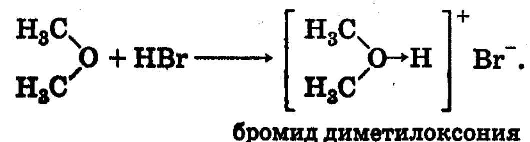


Химические свойства. Простые эфиры значительно менее реакционноспособны, чем спирты.

1. Разложение под действием иодоводорода:

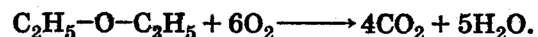


2. Присоединение сильных кислот с образованием оксониевых солей:



бромид диметилоксония

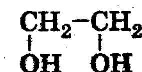
3. Эфиры чрезвычайно легко воспламеняются, их пары образуют с воздухом гремучие смеси:



Применение простых эфиров. В прошлом диэтиловый эфир применялся в качестве анестезирующего средства, в смеси со спиртом применяется для усиления деятельности сердца («капли Гофмана»). В лабораторной практике и в промышленности простые эфиры различного строения широко применяются в качестве инертных растворителей. Диэтиловый эфир используется в лабораториях для очистки веществ экстракцией и перекристаллизацией.

§ 24.3. Многоатомные алифатические спирты

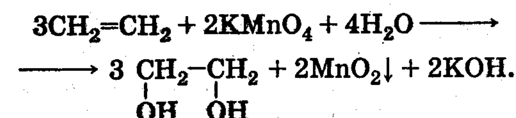
ЭТИЛЕНГЛИКОЛЬ $C_2H_6O_2$ — простейший представитель двухатомных спиртов (гликолей):



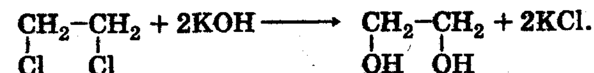
этандиол (этиленгликоль)

Физические свойства. Этиленгликоль — бесцветная вязкая жидкость без запаха, неограниченно растворимая в воде. Этиленгликоль обладает сладким вкусом. $t_{пл} = -12$ °C, $t_{кип} = 197$ °C, $\rho = 1{,}43$ г/см^3.

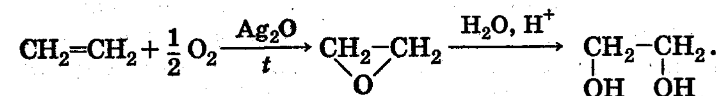
Способы получения. 1. Окисление этилена водным раствором перманганата калия:



2. Гидролиз 1,2-дигалогенэтана:

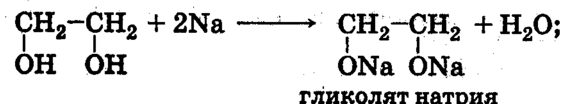


3. В промышленности этиленгликоль получают из окиси этилена, которую синтезируют путем окисления этилена кислородом воздуха при нагревании над катализатором:



Химические свойства. 1. Этиленгликолю свойственны типичные реакции одноатомных спиртов:

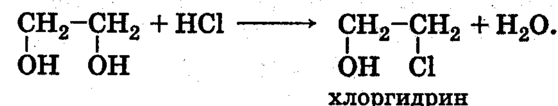
а) реакция со щелочными металлами:



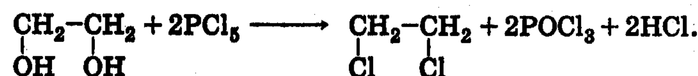
б) образование простых эфиров;

в) образование сложных эфиров с неорганическими и органическими кислотами;

г) реакцией с галогеноводородами могут быть получены так называемые *галогенгидрины*:

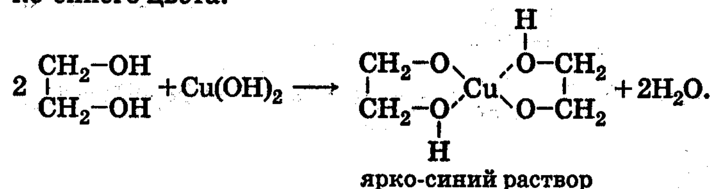


Заменить обе гидроксильные группы на галоген можно с использованием галогенидов фосфора:



2. Кислотность этиленгликоля выше, чем у одноатомных спиртов.

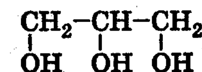
Качественной реакцией на многоатомные спирты, содержащие гидроксильные группы у соседних атомов углерода, является реакция со свежеосажденным $Cu(OH)_2$. Эта реакция приводит к растворению осадка и образованию комплексного соединения ярко-синего цвета:



3. Этиленгликоль обладает способностью к межмолекулярной дегидратации. При соединении двух молекул этиленгликоля в результате этой реакции образуется циклический простой эфир диоксан (см. простые эфиры).

Применение. Этиленгликоль применяют при получении синтетического полиэфирного волокна (см. полимеры). В виде 50%-ного водного раствора он используется в качестве антифриза — незамерзающей жидкости, применяемой зимой в радиаторах автомобилей. Используется и в качестве растворителя.

ГЛИЦЕРИН ($C_3H_8O_3$) — простейший представитель трехатомных спиртов:



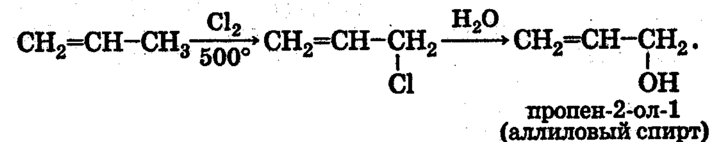
1,2,3-пропантриол (глицерин)

Физические свойства. Глицерин — бесцветная вязкая жидкость без запаха, неограниченно растворимая в воде. Глицерин гигроскопичен, обладает сладким вкусом, способен растворять многие органические и неорганические соединения (например, гипс). $t_{пл} = 17$ °C, $t_{кип} = 290$ °C, $\rho = 1,26$ г/см^3.

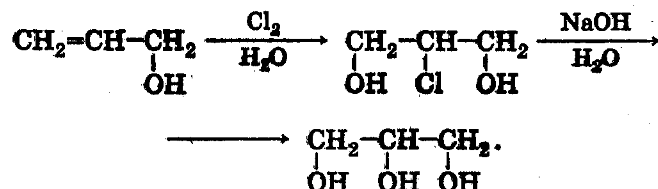
Способы получения. 1. Одним из основных способов получения является омыление жиров (см. жиры).

2. В промышленности глицерин синтезируют из пропилена.

На первой стадии синтеза путем радикального хлорирования (S_R) и последующего гидролиза получают так называемый *аллиловый спирт*:



Затем ненасыщенный аллиловый спирт обрабатывают хлорной водой, что приводит к присоединению молекулы хлорноватистой кислоты HClO. Полученное соединение подвергают щелочному гидролизу:



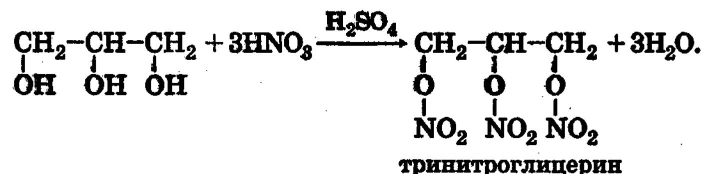
Химические свойства. По своим химическим свойствам глицерин подобен этиленгликолю. Он вступает в реакцию со щелочными металлами, образуя алкоголяты, которые называются *глицератами*.

Кислотные свойства глицерина даже выше, чем у этиленгликоля, что проявляется в способности образовывать глицераты при взаимодействии даже с оксидами тяжелых металлов, например меди.

При реакции со свежеосажденным гидроксидом меди (II) образует ярко-синий раствор комплексного глицерата.

Глицерин способен образовывать простые и сложные эфиры. Природные жиры и масла являются сложными эфирами, образованными глицерином и насыщенными и ненасыщенными высшими карбоновыми кислотами (см. жиры).

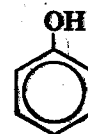
Важное практическое применение имеет сложный эфир глицерина и азотной кислоты:

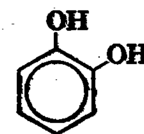


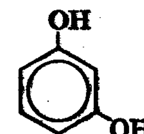
Применение. Входит в состав невысыхающих смазок. В парфюмерно-косметической промышленности применяется как средство смягчения и увлажнения кожи, входит в состав туалетных мыл и мазей. Используется для получения полимеров — глифталевых смол. Тринитроглицерин применяется в производстве взрывчатых веществ, в малых дозах используется в фармацевтике как сосудорасширяющее средство.

§ 24.4. Фенолы

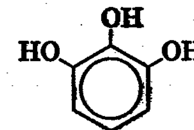
ФЕНОЛЫ — производные ароматических углеводородов, в которых одна или несколько гидроксильных групп связаны непосредственно с атомом углерода бензольного кольца. По числу гидроксильных групп в молекуле фенолы делят на *одноатомные* и *многоатомные*.


фенол


пирокатехин

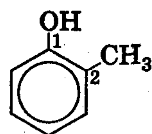

резорцин


гидрохинон

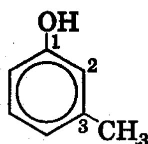

пирогаллол

Номенклатура. По правилам ИЮПАК для родоначальной структуры сохранено тривиальное название *фенол*. Атомы углерода в кольце нумеруют, начиная

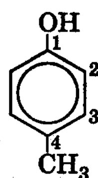
с атома, при котором находится группа –OH, таким образом, чтобы заместитель получил наименьший номер. Так, изомеры второго члена гомологического ряда фенолов, который имеет тривиальное название крезол, по правилам ИЮПАК будут называться:



2-метилфенол
о-крезол



3-метилфенол
м-крезол



4-метилфенол
п-крезол

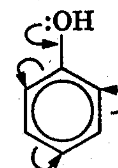
Физические свойства. Фенолы, за редким исключением, при комнатной температуре — твердые кристаллические вещества, бесцветны, имеют интенсивный характерный запах. Относительно высокие температуры кипения и плавления фенолов объясняются наличием более сильных, чем у алифатических спиртов, межмолекулярных водородных связей. В воде растворяются лишь низшие фенолы, причем в холодной воде растворяются плохо, в горячей — лучше. Хорошо растворяются в спирте, эфире и бензоле. Все фенолы обладают сильным дезинфицирующим действием.

Природные источники. Фенол и его гомологи образуются при сухой перегонке древесины. В больших количествах фенолы получают из каменноугольной смолы — продукта сухой перегонки каменного угля.

Применение. Гомологи фенола и двухатомный фенол резорцин применяются в медицине в качестве дезинфицирующих средств, убивающих бактерии и

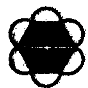
грибки. Пирогаллол используют в качестве дубильного вещества. Гидрохинон — восстановитель при проявлении фотографических пленок. Крезолы применяются для синтеза красителей и смол. О применении фенола и его производных см. ниже.

ФЕНОЛ — C_6H_5OH, первый член гомологического ряда одноатомных фенолов. Свойства фенола объясняются строением его молекулы. Неподеленная электронная пара (*p*-орбиталь) атома кислорода вовлекается в π-электронную систему бензольного кольца (+*M*-эффект группы OH):



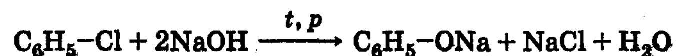
Вследствие этого электронная плотность у атома кислорода уменьшается, что приводит к росту полярности и ослаблению связи O–H и, как следствие, к большей подвижности водорода гидроксильной группы. С другой стороны, электронная плотность в *орто*- и *пара*-положениях бензольного кольца возрастает, что облегчает протекание реакций S_E в этих положениях кольца.

Физические свойства. Бесцветное кристаллическое вещество с характерным запахом, плохо растворимое в холодной воде. С горячей водой фенол смешивается в любой пропорции. $t_{пл} = 43$ °C, $t_{кип} = 182$ °C, $\rho = 1{,}07$ г/см^3. Фенол ядовит, его растворы могут вызвать ожог кожи.



Способы получения. Помимо выделения из каменноугольной смолы, фенол получают синтетическими способами.

1. Нагревание хлорбензола под давлением со щелочью в присутствии катализатора:



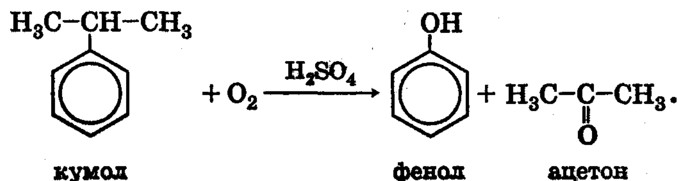
$$C_6H_5{-}Cl + 2NaOH \xrightarrow{t,\,p} C_6H_5{-}ONa + NaCl + H_2O$$

с последующим разложением полученного фенолята при помощи сильной кислоты:



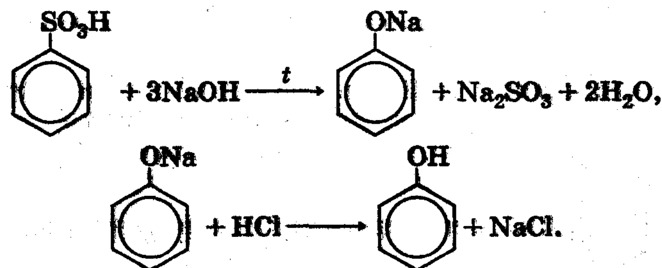
$$C_6H_5{-}ONa + HCl \longrightarrow C_6H_5{-}OH + NaCl.$$

2. Каталитическое окисление изопропилбензола (кумола) кислородом воздуха



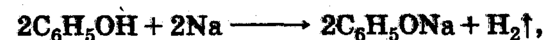
Кумольный способ получения фенола является основным промышленным методом.

3. Сплавление ароматических сульфокислот или их солей со щелочами и последующее разложение получившегося фенолята при помощи кислоты:

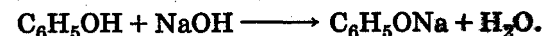




Химические свойства. 1. Фенол является слабой кислотой ($K_a = 10^{-10}$), это отражено в старинном названии фенола — *карболовая кислота*. При действии на него щелочных металлов или щелочей образуются соли — *феноляты*:



$$2C_6H_5OH + 2Na \longrightarrow 2C_6H_5ONa + H_2\uparrow,$$



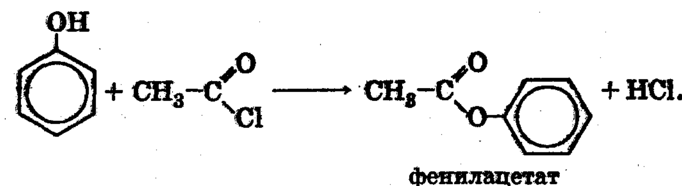
$$C_6H_5OH + NaOH \longrightarrow C_6H_5ONa + H_2O.$$

Однако фенол — кислота более слабая, чем угольная или сернистая, и при пропускании через холодные растворы фенолятов углекислого или сернистого газа выделяется осадок фенола:

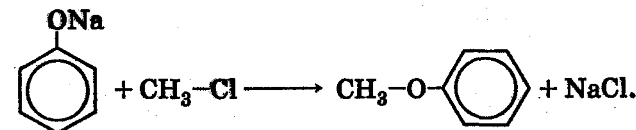


$$C_6H_5ONa + CO_2 + H_2O \longrightarrow C_6H_5OH + NaHCO_3.$$

2. Образование сложных эфиров. Фенол не образует сложных эфиров при непосредственном взаимодействии с кислотами. Эфиры получают взаимодействием фенола и хлорангидридов кислот:



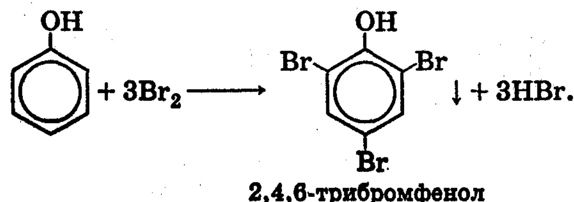
3. Действием галогенпроизводных на феноляты могут быть получены простые эфиры фенолов:



Метиловый и этиловый эфиры фенола, имеющие тривиальные названия анизол и фенетол, соответственно, — жидкости со своеобразным ароматом. Дифениловый эфир C_6H_5–O–C_6H_5 при комнатной температуре — твердое вещество, имеет запах герани и применяется в парфюмерной промышленности.

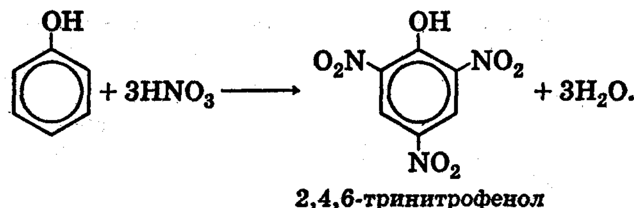
4. Реакции *электрофильного замещения* в феноле протекают значительно легче, чем в ароматических углеводородах.

а) Бромирование (с бромной водой) протекает чрезвычайно легко и приводит к образованию белого осадка трибромфенола. Это — качественная реакция на фенол:



2,4,6-трибромфенол

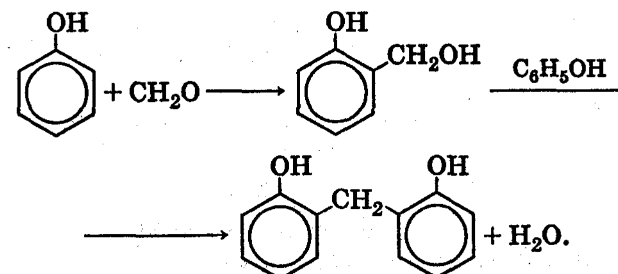
б) Продукты *нитрования фенола* зависят от концентрации азотной кислоты. Нитрование разбавленной азотной кислотой приводит к образованию смеси *о*- и *п*-нитрофенолов. Если же нитрование проводят концентрированной азотной кислотой, то образуется 2,4,6-тринитрофенол:



2,4,6-тринитрофенол

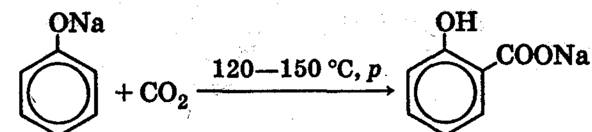
Поскольку нитрогруппы обладают электроноакцепторными свойствами и оттягивают электронную плотность ароматического ядра на себя, связь O–H гидроксильной группы в 2,4,6-тринитрофеноле ослаблена еще больше, чем в феноле. В результате тринитрофенол проявляет свойства сильной кислоты ($K_a = 4 \cdot 10^{-1}$), об этом говорит и его тривиальное название — *пикриновая кислота*. Раньше пикриновая кислота применялась для окраски тканей в желтый цвет; кроме того, пикриновая кислота и ее соли (пикраты) являются взрывчатыми веществами.

в) *Реакция конденсации* с формальдегидом:



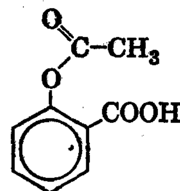
В результате реакции поликонденсации образуется высокомолекулярное соединение — фенолформальдегидная смола (см. полимеры).

г) При пропускании углекислого газа через *фенолят натрия при нагревании под давлением* получают натриевую соль 2-гидроксибензойной (салициловой) кислоты:

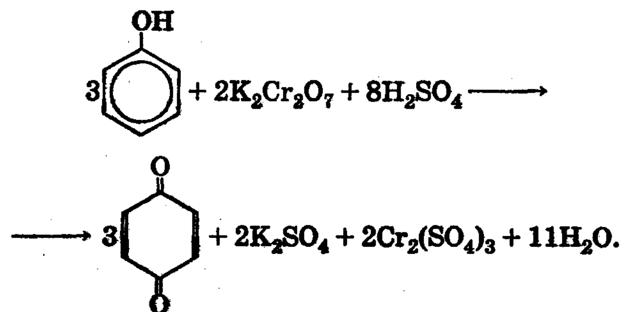


Эта реакция является примером электрофильного замещения в бензольном кольце фенолят-иона. Действием неорганической кислоты выделяют салициловую кислоту в чистом виде.

Сложный эфир, получаемый обработкой салициловой кислоты уксусным ангидридом, называется *ацетилсалициловой кислотой* и является широко применяемым фармацевтическим препаратом под названием *аспирин*:

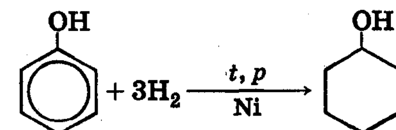


5. *Окисление фенола.* Фенол легко окисляется даже кислородом воздуха. Бесцветные кристаллы фенола постепенно окрашиваются на воздухе сначала в розовый, а затем в малиново-красный цвет из-за накопления полимерных продуктов окисления. При окислении фенола хромовой смесью образуется *п*-бензохинон:



При окислении двухатомных фенолов получаются различные изомеры бензохинона.

6. *Каталитическое гидрирование* фенола приводит к образованию циклогексанола:

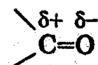


7. Фенол реагирует с раствором $FeCl_3$, при этом образуется комплексное соединение и раствор окрашивается в фиолетовый цвет. Это *качественная реакция* на обнаружение фенола.

Применение. Фенол используется для получения фенолформальдегидных смол и других полимеров. Благодаря своим бактерицидным свойствам, растворы фенола в прошлом широко применялись для дезинфекции помещений. Фенол применяется как исходное вещество при синтезе лекарственных препаратов, взрывчатых веществ. Используется в качестве антиоксиданта — добавки, препятствующей окислению.

Глава 25. АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ

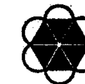
КАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ — соединения, молекулы которых содержат *карбонильную группу*



Атом углерода в карбонильной группе находится в состоянии sp^2-гибридизации и образует три σ-связи (одна из них — связь С–О). Эти связи располагаются в одной плоскости под углом 120° друг к другу, а π-связь образована негибридизованной *p*-орбиталью атома углерода и *p*-орбиталью атома кислорода. Двойная связь С=О карбонильной группы является сочетанием σ- и π-связей; она сильно поляризована за счет смещения электронной плотности π-связи к более электроотрицательному атому, кислороду. Химическая активность карбонильных соединений тем выше, чем больше заряд δ+ на атоме углерода.

§ 25.1. Альдегиды

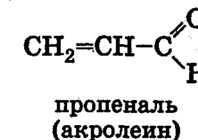
АЛЬДЕГИДЫ — соединения, в молекулах которых карбонильная группа связана с углеводородным радикалом и с атомом водорода. В зависимости от строе-



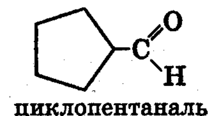
ния углеводородного радикала альдегиды могут быть предельными или непредельными алифатическими, алициклическими, ароматическими:



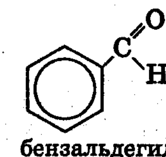
этаналь
(ацетальдегид)



пропеналь
(акролеин)



циклопентаналь



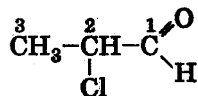
бензальдегид

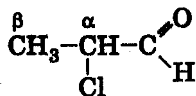
Химическая активность карбонильной группы альдегидов зависит от строения и свойств радикала, в частности от способности радикала подавать или оттягивать на себя электронную плотность. Электронодонорные радикалы, например алкильные, подавая электронную плотность на атом углерода карбонильной группы, снижают тем самым частичный положительный заряд δ+ на нем. Поэтому в молекуле формальдегида, первого члена гомологического ряда алифатических альдегидов, карбонильная группа активнее, чем в молекулах следующих за ним гомологов.

Общая формула гомологического ряда *предельных алифатических альдегидов* — $C_nH_{2n}O$.

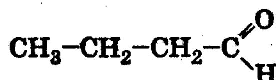
Номенклатура. Для первых членов гомологического ряда используются тривиальные названия — *формальдегид* (или муравьиный альдегид), *ацетальдегид* (или уксусный альдегид), *пропионовый* альдегид. По правилам ИЮПАК название альдегида строится из названия соответствующего алкана, к которому прибавляется окончание *-аль*. Атомы в углеводород-

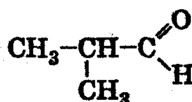
ной цепи нумеруют, начиная с того, который включен в карбонильную группу. Другой способ нумерации углеродных атомов заключается в присваивании им буквы греческого алфавита. Атом углерода, следующий за карбонильной группой, получает обозначение α-, следующий — β-, потом γ- и т. д.:


2-хлорпропаналь

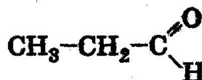

α-хлорпропаналь

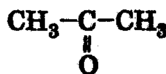
Изомерия: 1) изомерия углеродного скелета (начиная с C_4H_8O):


бутаналь


метилпропаналь

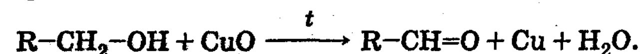
2) межклассовая изомерия с кетонами:


пропаналь


пропанон (ацетон)

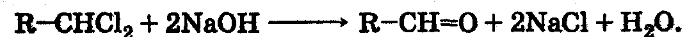
Физические свойства: Альдегиды не образуют межмолекулярных водородных связей, поэтому температуры кипения у них значительно ниже, чем у соответствующих спиртов. Поскольку молекулы альдегидов полярны, они растворяются в воде и полярных органических растворителях. Формальдегид CH_2O, первый член гомологического ряда, — газ с резким, едким запахом, его 30—40%-ный раствор в воде называется *формалином*. Другие низшие альдегиды — легкокипящие жидкости с резким запахом, хорошо растворимые в воде. Высшие альдегиды — нерастворимые твердые вещества.

Способы получения. 1. Окисление первичных спиртов:



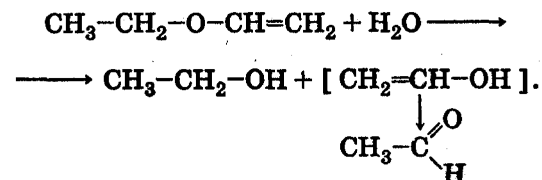
$$R-CH_2-OH + CuO \xrightarrow{t} R-CH=O + Cu + H_2O.$$

2. Гидролиз 1,1-дигалогеналканов:



$$R-CHCl_2 + 2NaOH \longrightarrow R-CH=O + 2NaCl + H_2O.$$

3. Гидролиз виниловых эфиров:

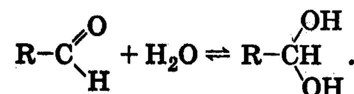


Образовавшийся в результате гидролиза виниловый спирт неустойчив и перегруппировывается в альдегид в соответствии с правилом Эльтекова.

Правило Эльтекова. Спирты, содержащие гидроксильную группу у атома углерода при двойной связи, неустойчивы и перегруппировываются в карбонильные соединения.

Химические свойства: 1. Реакции *нуклеофильного присоединения* (A_N) по двойной связи C=O. Атом углерода карбонильной группы, на котором имеется частичный положительный заряд, является нуклеофильным центром и подвергается атаке нуклеофильных частиц, таких, как CN^-, OH^-.

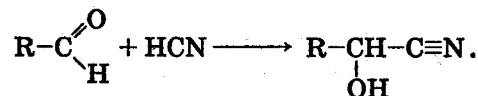
а) *Гидратация альдегидов*. В водных растворах альдегиды существуют в виде гидратных форм, образующихся при присоединении молекулы воды к карбонильной группе:



гидратная форма альдегида

Чем выше реакционная способность альдегида, тем сильнее равновесие смещено вправо. Формальдегид гидратируется полностью, ацетальдегид — на 51%.

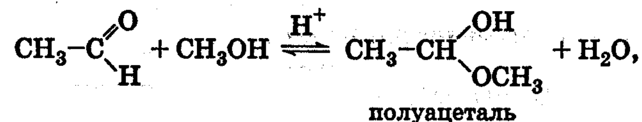
б) Присоединение циановодородной (*синильной*) кислоты:



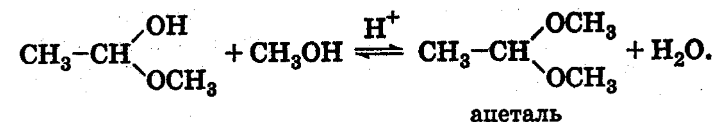
циангидрин

Такие соединения называются *циангидринами*. По своей природе они являются нитрилами α-гидроксикислот (см. кислоты). Эта реакция используется для удлинения углеродной цепи молекул и последующего получения α-гидроксикислот гидролизом циангидрина.

в) Присоединение спиртов с образованием ацеталей и полуацеталей. *Полуацетали* — соединения, в которых атом углерода связан с гидроксильной и алкоксильной (–OR) группами. *Ацетали* — соединения, в которых атом углерода связан с двумя алкоксильными группами:



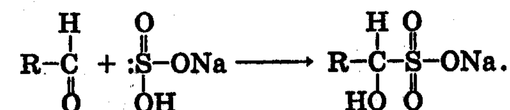
полуацеталь



ацеталь

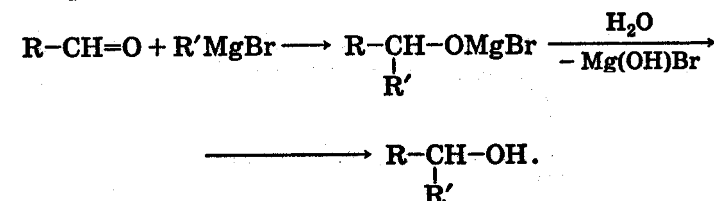
Ацетали — нерастворимые в воде жидкости с фруктовым запахом. Вода в присутствии кислот разлагает ацетали на исходные спирт и альдегид. К действию оснований ацетали устойчивы. Образование ацеталей используется для защиты альдегидной группы от нежелательных побочных реакций (ацетальная защита).

г) Присоединение гидросульфитов:



Полученные соединения нерастворимы в избытке гидросульфита. Это свойство используется для выделения альдегидов из смесей.

д) Присоединение реактива Гриньяра (R–MgBr) к альдегидам (кроме формальдегида) дает вторичные спирты:

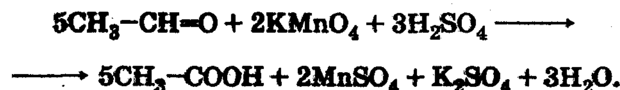


е) Гидрирование альдегидов:



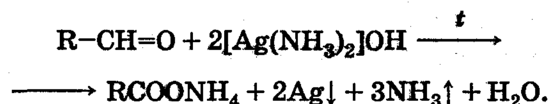
2. *Окисление.* Альдегиды очень легко окисляются, превращаясь в карбоновые кислоты или их соли.

а) Альдегиды легко окисляются перманганатом калия:



$$5CH_3–CH{=}O + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 \longrightarrow$$
$$\longrightarrow 5CH_3–COOH + 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 3H_2O.$$

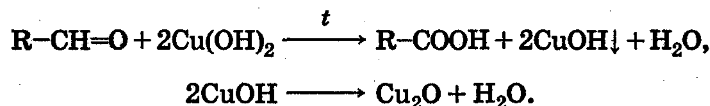
б) Реакция *«серебряного зеркала»* — окисление альдегидов аммиачным раствором оксида серебра:



$$R–CH{=}O + 2[Ag(NH_3)_2]OH \xrightarrow{t}$$
$$\longrightarrow RCOONH_4 + 2Ag\downarrow + 3NH_3\uparrow + H_2O.$$

Выделяющееся серебро осаждается тонким слоем на стенках пробирки, образуя зеркальный налет. Это — *качественная* реакция на альдегиды. (Первый член ряда альдегидов, формальдегид, в этой реакции окисляется до CO_2.)

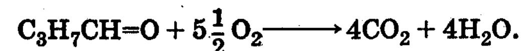
в) Окисление свежеосажденным гидроксидом меди (II):



$$R–CH{=}O + 2Cu(OH)_2 \xrightarrow{t} R–COOH + 2CuOH\downarrow + H_2O,$$
$$2CuOH \longrightarrow Cu_2O + H_2O.$$

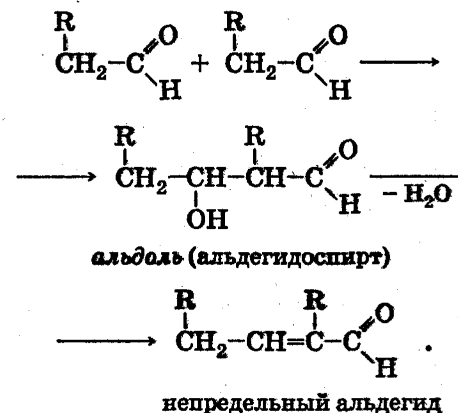
В ходе этой реакции голубой осадок $Cu(OH)_2$ превращается сначала в желтый осадок неустойчивого гидроксида меди (I) CuOH, который затем превращается в Cu_2O — осадок морковно-красного цвета. Эта реакция — *качественная* на альдегиды. (Первый член ряда альдегидов, формальдегид, в этой реакции окисляется до CO_2.)

г) Альдегиды сгорают с образованием углекислого газа и воды:



$$C_3H_7CH{=}O + 5\frac{1}{2}O_2 \longrightarrow 4CO_2 + 4H_2O.$$

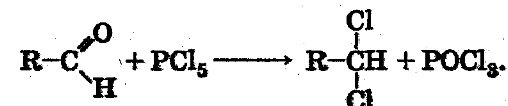
3. *Альдольно-кротоновая конденсация* — реакция по α-углеродному атому альдегидов. В результате этой реакции происходит усложнение углеродного скелета молекул. На первой стадии реакции образуется альдегидоспирт (3-гидроксиальдегид), так называемый ***альдоль***, после чего альдоль отщепляет молекулу воды и превращается в непредельный альдегид:



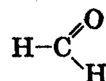
альдоль (альдегидоспирт)

непредельный альдегид

4. Галогенирование. Альдегиды взаимодействуют с пентахлоридом фосфора, образуя дихлороалканы:



ФОРМАЛЬДЕГИД (метаналь) H_2CO — простейший альдегид:

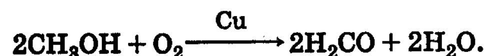


Физические свойства. Бесцветный газ с резким запахом, хорошо растворим в воде. $t_{пл} = -118$ °С, $t_{кип} = -19$ °С. Раствор (30—40%) формальдегида в воде называется *формалином*.

Получение. 1. Формальдегид **в промышленности** получают *окислением кислородом воздуха* метанола или метана:

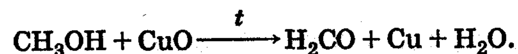


$$CH_4 + O_2 \xrightarrow{t,\ кат.} H_2CO + H_2O,$$



$$2CH_3OH + O_2 \xrightarrow{Cu} 2H_2CO + 2H_2O.$$

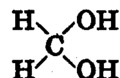
2. *В лаборатории* формальдегид можно получить также окислением метанола:



$$CH_3OH + CuO \xrightarrow{t} H_2CO + Cu + H_2O.$$

Химические свойства. Формальдегид — самый активный из предельных алифатических альдегидов. Можно отметить его особые свойства:

1. В водных растворах формальдегид полностью превращается в гидратную форму:



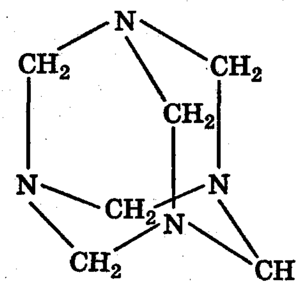
2. Газообразный формальдегид легко подвергается полимеризации при нормальной температуре с образованием *параформа* — твердого белого порошка

состава $(OCH_2)_n$. Молекулярная масса этого полимера составляет более 30 тыс. Он находит промышленное применение. Белый осадок параформа выпадает при хранении и из формалина:



$$nCH_2O + H_2O \longrightarrow HOCH_2(-OCH_2-)_{n-2}OCH_2OH.$$

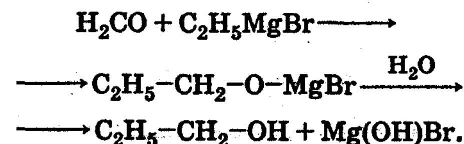
3. При действии на параформ или формалин аммиака образуется кристаллическое гигроскопическое соединение состава $(CH_2)_6N_4$:



гексаметилентетрамин (уротропин)

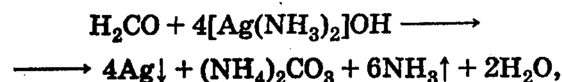
Уротропин имеет высокую температуру плавления — +230 °С. Он используется как горючее (твердый спирт), входит в состав противовоспалительных лекарственных препаратов, кроме того, применяется в производстве взрывчатых веществ.

4. Присоединение реактива Гриньяра к формальдегиду приводит к образованию первичных спиртов:

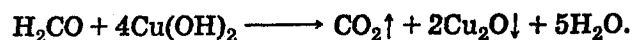


$$H_2CO + C_2H_5MgBr \longrightarrow$$
$$\longrightarrow C_2H_5{-}CH_2{-}O{-}MgBr \xrightarrow{H_2O}$$
$$\longrightarrow C_2H_5{-}CH_2{-}OH + Mg(OH)Br.$$

5. Окисление формальдегида с помощью $[Ag(NH_3)_2]OH$ и $Cu(OH)_2$ происходит не до карбоновой кислоты, а глубже, до CO_2:



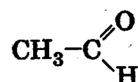
$$H_2CO + 4[Ag(NH_3)_2]OH \longrightarrow$$
$$\longrightarrow 4Ag\downarrow + (NH_4)_2CO_3 + 6NH_3\uparrow + 2H_2O,$$



$$H_2CO + 4Cu(OH)_2 \longrightarrow CO_2\uparrow + 2Cu_2O\downarrow + 5H_2O.$$

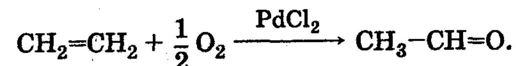
Применение. Получение фенолформальдегидных смол реакцией поликонденсации с фенолом (см. полимеры). Параформ также используется для получения полимерных материалов. Формалин применяется в качестве обеззараживающего средства и для хранения анатомических препаратов. Это его применение основано на свойстве свертывать белок. На том же принципе основано использование формалина для дубления кож.

АЦЕТАЛЬДЕГИД (этаналь, уксусный альдегид) C_2H_4O — ближайший гомолог формальдегида:



Физические свойства. Ацетальдегид — легколетучая бесцветная жидкость с резким запахом, хорошо растворимая в воде. $t_{пл} = -123{,}5$ °C, $t_{кип} = 20$ °C.

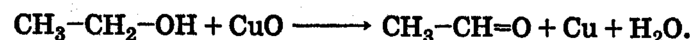
Способы получения. 1. Окисление этилена кислородом воздуха:



$$CH_2{=}CH_2 + \frac{1}{2}O_2 \xrightarrow{PdCl_2} CH_3{-}CH{=}O.$$

2. Присоединение воды к ацетилену (см. алкины).

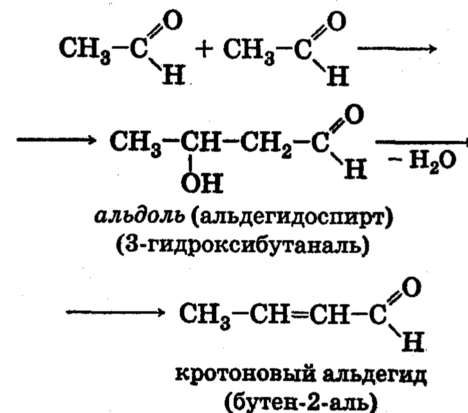
3. Окисление этилового спирта:



$$CH_3{-}CH_2{-}OH + CuO \longrightarrow CH_3{-}CH{=}O + Cu + H_2O.$$

Химические свойства. 1. Ацетальдегид проявляет свойства, типичные для альдегидов. В отличие от формальдегида ацетальдегид в водном растворе гидратирован лишь на 51%.

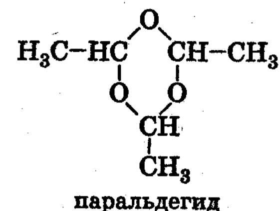
2. Реакция альдольно-кротоновой конденсации ацетальдегида приводит к образованию непредельного кротонового альдегида:



альдоль (альдегидоспирт)
(3-гидроксибутаналь)

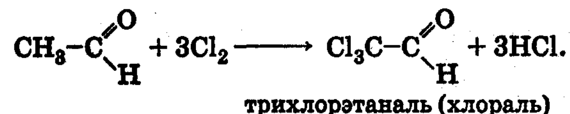
кротоновый альдегид
(бутен-2-аль)

3. Ацетальдегид легко полимеризуется в *паральдегид* — жидкость с $t_{кип} = 124$ °C:



паральдегид

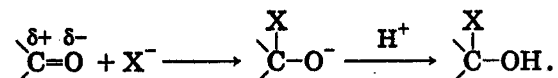
4. При пропускании газообразного хлора через ацетальдегид образуется *хлораль*:



трихлорэтаналь (хлораль)

Применение. Производство уксусной кислоты и других органических веществ. Паральдегид и хлоральгидрат применяются в медицине как снотворные средства.

НУКЛЕОФИЛЬНОЕ ПРИСОЕДИНЕНИЕ (A_N) к связи C=O — механизм реакции взаимодействия карбонильных соединений с молекулами типа HX, содержащими нуклеофильные группы ($X^- = OH^-$, OR^-, CN^-, SO_3Na^- и др.):

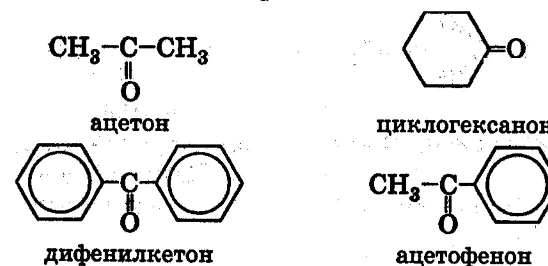


Первая стадия (медленная) заключается в атаке нуклеофильной частицы на атом углерода карбонильной группы, на котором имеется частичный положительный заряд, вторая стадия (быстрая) — присоединение протона к образовавшейся заряженной частице.

§ 25.2. Кетоны

КЕТОНЫ — соединения, в молекуле которых карбонильная группа связана с двумя углеводородными радикалами. Радикалы могут быть предельными или непредельными алифатическими, алициклическими,

ароматическими. Если оба радикала одинаковы, кетоны называют *симметричными*.

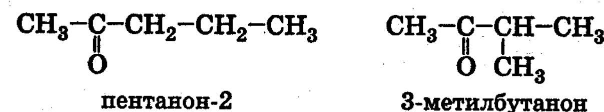


ацетон циклогексанон

дифенилкетон ацетофенон

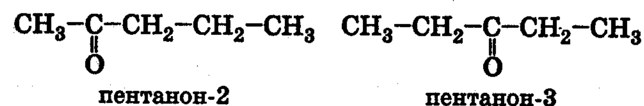
Общая формула гомологического ряда предельных алифатических кетонов $C_nH_{2n}O$.

Изомерия кетонов: 1) изомерия углеродного скелета:



пентанон-2 3-метилбутанон

2) изомерия положения карбонильной группы:



пентанон-2 пентанон-3

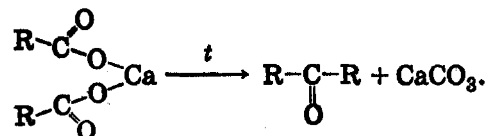
3) межклассовая изомерия с альдегидами (см. альдегиды).

Физические свойства. Они аналогичны свойствам альдегидов. Первый член гомологического ряда кетонов, ацетон, является жидкостью с характерным запахом, растворимой в воде. Средние члены гомологического ряда — жидкости, высшие кетоны — твердые вещества.

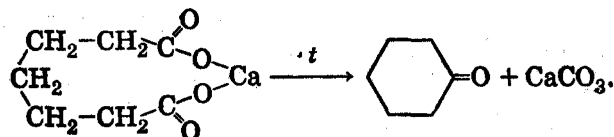
Способы получения. 1. Окисление вторичных спиртов (см. спирты).

2. Гидратация алкинов (см. алкины).

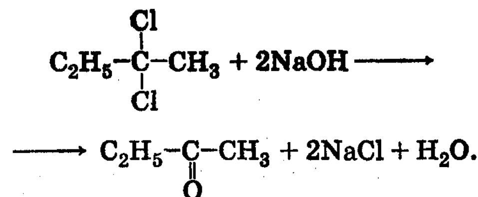
3. Декарбоксилирование кальциевых или бариевых солей карбоновых кислот:



Подобной же реакцией декарбоксилирования солей дикарбоновых кислот можно получать циклические кетоны:



4. Гидролиз дигалогеналканов:



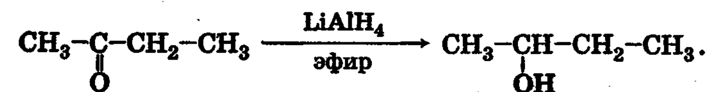
Химические свойства. Отличия от химических свойств альдегидов:

1. Кетоны менее активны в реакциях *нуклеофильного присоединения*, чем альдегиды. Это объясняется тем, что у кетонов в молекуле не один углеводородный радикал, присоединенный к карбонильной группе, а два. Электронодонорные радикалы сильнее уменьшают положительный заряд на атоме углерода карбонильной группы. Кроме того, необходимо иметь

в виду чисто пространственные затруднения, делающие карбонильную группу кетонов менее активной. К примеру, кетоны практически не гидратируются в водных растворах.

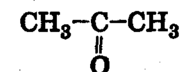
2. Присоединение к кетонам реактивов Гриньяра приводит к образованию третичных спиртов.

3. При гидрировании кетонов образуются вторичные спирты:



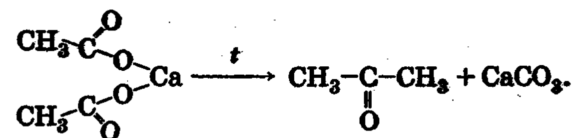
4. Кетоны окисляются с большим трудом, при этом происходит расщепление углеродного скелета молекул. Кетоны не реагируют с $[Ag(NH_3)_2]OH$ и $Cu(OH)_2$.

АЦЕТОН (пропанон, диметилкетон) C_3H_6O — простейший кетон:



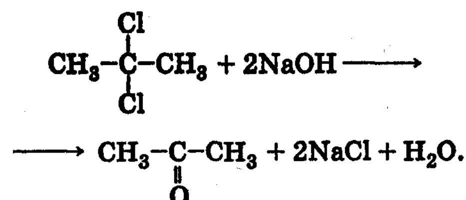
Физические свойства. Бесцветная жидкость с резким характерным запахом, неограниченно растворима в воде. $t_{пл} = -95$ °C, $t_{кип} = 56$ °C, $\rho = 0{,}79$ г/см^3.

Способы получения. 1. Декарбоксилирование ацетатов кальция или бария:

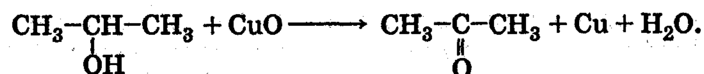


2. Окисление кумола (см. получение фенола кумольным способом).

3. Гидролиз дигалогенпроизводных пропана:

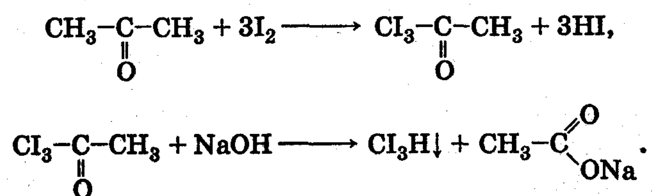


4. Окисление пропанола-2:



5. В значительных количествах ацетон получается при сухой перегонке древесины.

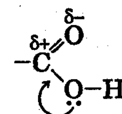
Химические свойства. Качественная реакция на ацетон — образование желтого осадка *иодоформа* при действии иода в присутствии щелочи (иодоформная проба):



Применение. Ацетон широко применяется как растворитель лаков и ацетатов целлюлозы. Используется в производстве органических веществ и лекарственных препаратов.

Глава 26. КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ

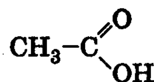
КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ — соединения, молекулы которых содержат *карбоксильную группу* –COOH. Карбоксильная группа состоит из карбонильной и гидроксильной групп, которые оказывают взаимное влияние друг на друга:



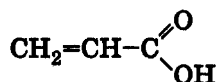
Неподеленная электронная пара атома кислорода в гидроксильной группе смещена в сторону карбонильного углерода, на котором находится частичный положительный заряд. Вследствие этого связь O–H становится менее прочной, что увеличивает кислотные свойства соединения (легче происходит отщепление протона H^+). С другой стороны, подача электронной плотности от гидроксильного атома кислорода уменьшает частичный положительный заряд на атоме углерода и тем самым ослабляет активность карбонильной группы C=O.

По числу карбоксильных групп в молекуле карбоновые кислоты делят на *монокарбоновые*, или одно-

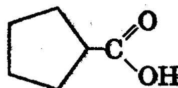
основные (одна группа –СООН), ***дикарбоновые***, или двухосновные (две группы –СООН) и т. д. В зависимости от структуры углеводородного радикала кислоты могут быть предельными и непредельными алифатическими, циклическими, ароматическими:



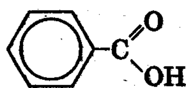
уксусная кислота



акриловая кислота

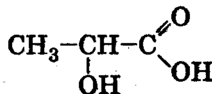


циклопентанкарбоновая кислота

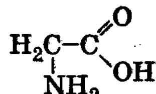


бензойная кислота

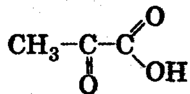
Если в углеводородном радикале карбоновых кислот атомы водорода замещены на другие функциональные группы, то такие кислоты называют *гетерофункциональными*. Примерами гетерофункциональных кислот являются гидроксикислоты, аминокислоты, кетокислоты:



молочная кислота



глицин (аминокислота)

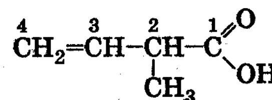


пировиноградная кислота

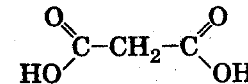
Номенклатура. Наряду с систематическими названиями, для органических кислот широко распространены тривиальные названия. Чаще всего они связаны с природным источником, откуда впервые была выделена соответствующая кислота (яблочная, щаве-

левая, молочная, лимонная и т. п.). По номенклатуре ИЮПАК карбоновые кислоты рассматриваются как производные углеводородов, названия которых используют как корень слова с прибавлением окончания ***-овая кислота***. Если в молекуле кислоты есть заместители, то перед названием кислоты цифрой указывают их положение и название. Нумерацию атомов углерода производят начиная с атома углерода карбоксильной группы. Названия двухосновных карбоновых кислот составляют с использованием окончания ***-диовая кислота***. Иной способ нумерации атомов углерода заключается в присваивании им букв греческого алфавита. Буквой α обозначают атом углерода, непосредственно соединенный с карбоксильной группой, следующий за ним атом обозначают буквой β и т. д.

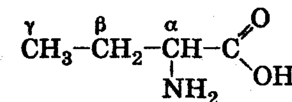
Примеры:



2-метилбутен-3-овая кислота



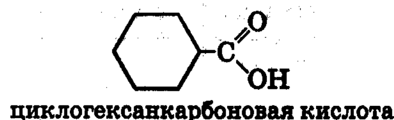
пропандиовая (малоновая) кислота

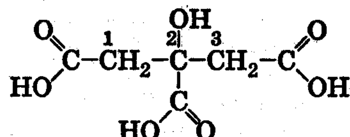


α-аминобутановая кислота

Иногда при составлении названия кислоты удобно рассматривать карбоксильную группу как заместитель в главной углеродной цепи. В этом случае название образуется из названия углеводорода, соответствующего главной цепи; положение карбоксильной

группы указывается номером атома углерода, к которому она присоединена, а в качестве окончания используется *-карбоновая кислота*:


циклогексанкарбоновая кислота


2-гидроксипропан-1,2,3-трикарбоновая (лимонная) кислота

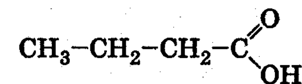
Природные источники. Разнообразные органические кислоты широко распространены в природе. Именно они придают кислый вкус плодам и листьям растений. Тривиальные названия многих кислот произошли от тех природных источников, откуда их впервые выделили. Так, например, лимоны и другие цитрусовые обязаны своим кислым вкусом лимонной кислоте; яблочная кислота была выделена из зеленых яблок. Бензойная кислота содержится в клюкве и бруснике, именно благодаря ее консервирующему действию эти ягоды могут долго храниться, не портясь. Высшие жирные кислоты входят в состав жиров.

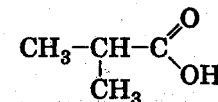
ПРЕДЕЛЬНЫЕ МОНОКАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ имеют общую формулу $C_nH_{2n+1}COOH$. В таблице ниже для первых членов гомологического ряда приведены формулы, названия кислот и их солей.

Формула кислоты	Тривиальное название	Систематическое название	Название соли
HCOOH	Муравьиная	Метановая	Формиат
CH_3COOH	Уксусная	Этановая	Ацетат
C_2H_5COOH	Пропионовая	Пропановая	Пропионат
C_3H_7COOH	Масляная	Бутановая	Бутират
C_4H_9COOH	Валериановая	Пентановая	Валерат
$C_5H_{11}COOH$	Капроновая	Гексановая	Капронат

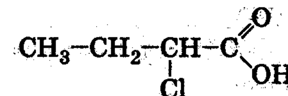
Изомерия. 1. *Структурная изомерия*:

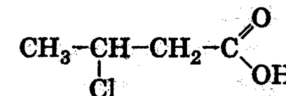
а) изомерия углеродного скелета (начиная с масляной кислоты):


масляная (бутановая) кислота

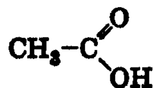

изомасляная (2-метилпропановая) кислота

б) изомерия положения заместителя:

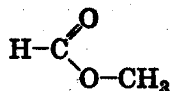

2-хлорбутановая кислота


3-хлорбутановая кислота

2. *Межклассовая* изомерия кислот со сложными эфирами:



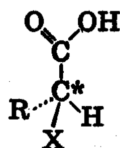
уксусная кислота



метилформиат (сложный эфир метилового спирта и муравьиной кислоты)

3. Карбоновые кислоты с заместителями в углеводородном радикале часто приводят в качестве примеров соединений, обладающих *оптической активностью.*

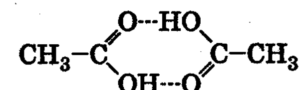
В зависимости от заместителя (X) и углеводородного радикала (R) данная структура может изображать и любую α-гидроксикислоту (например, молочную), и α-аминокислоту:



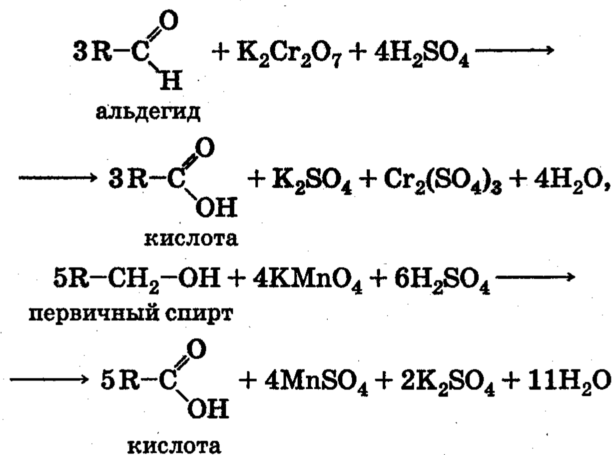
Физические свойства. Низшие кислоты (C_1–C_3) — бесцветные жидкости, обладают резким едким запахом, с водой смешиваются в любых соотношениях. По мере увеличения углеводородного радикала растворимость кислот в воде уменьшается. Начиная с бутановой кислоты, это — ограниченно растворимые в воде маслянистые вещества с неприятным запахом.

Высшие кислоты — твердые вещества без запаха. Низшие карбоновые кислоты в жидком состоянии образуют ассоциаты за счет межмолекулярных водородных связей, поэтому температуры кипения кислот значительно выше температур кипения спиртов и

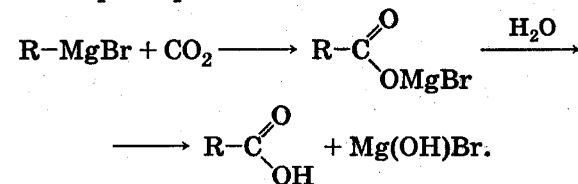
альдегидов с тем же числом атомов углерода. Даже при испарении низших кислот в газовую фазу переходят их димерные формы:



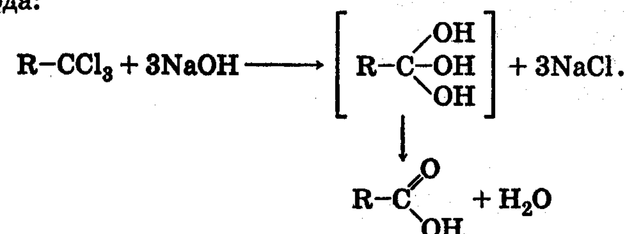
Способы получения. 1. *Окисление* альдегидов и первичных спиртов. В качестве окислителей применяют $KMnO_4$ и $K_2Cr_2O_7$.



2. Использование реакции углекислого газа с *реактивом Гриньяра*:



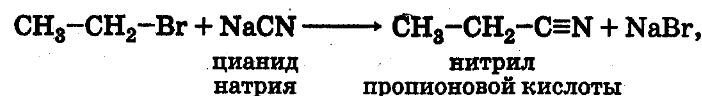
3. *Гидролиз галогензамещенных углеводородов*, содержащих три атома галогена у одного атома углерода:

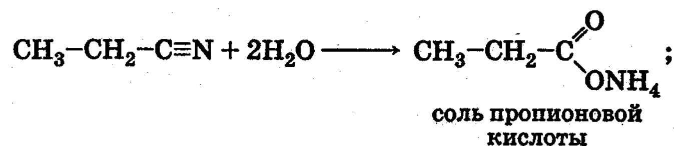


В ходе этой реакции образуется неустойчивое соединение с тремя группами –OH при одном атоме углерода, которое перегруппировывается в кислоту, отщепляя при этом молекулу воды.

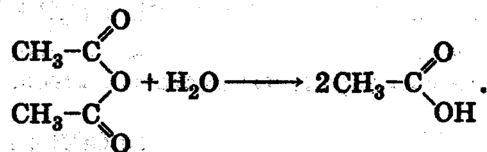
4. *Гидролиз функциональных производных* кислот — нитрилов и ангидридов.

а) использование нитрилов позволяет нарастить углеродную цепь на один атом:





б) гидролиз уксусного ангидрида:



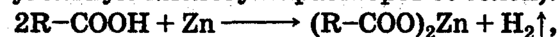
5. Для многих карбоновых кислот существуют специфические способы получения (см. ниже).

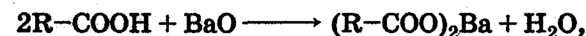
Химические свойства. 1. Карбоновые кислоты, как правило, являются слабыми кислотами. В растворе они диссоциируют, но равновесие процесса диссоциации заметно смещено влево:

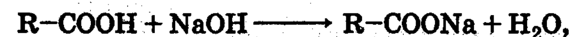


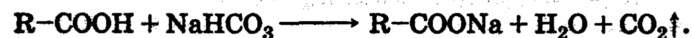
Природа заместителя R достаточно сильно влияет на силу кислот. Электронодонорные заместители, подавая электронную плотность на атом углерода карбоксильной группы, уменьшают тем самым частичный положительный заряд на нем. Следствием этого является уменьшение поляризации связи O–H и ослабление силы кислоты. С увеличением предельного алифатического радикала сила кислот убывает. С другой стороны, электроноакцепторные заместители, оттягивая на себя электронную плотность, способствуют большей поляризации связи O–H. Это приводит к повышению кислотных свойств.

Карбоновые кислоты проявляют все свойства, присущие неорганическим кислотам. Они реагируют с активными металлами, основными оксидами, основаниями и солями слабых кислот (к примеру, вытесняют угольную кислоту из растворов ее солей):

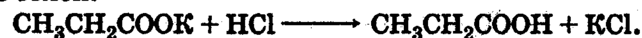




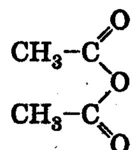




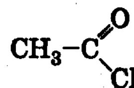
Однако все монокарбоновые кислоты — слабые, поэтому сильные минеральные кислоты вытесняют их из солей:



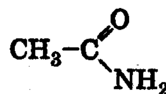
2. Образование *функциональных производных* — соединений, в молекулах которых гидроксильная группа –OH заменена на иную группу. К функциональным производным карбоновых кислот относят также и нитрилы, в молекулах которых фактически вся карбоксильная группа заменена группой –CN:



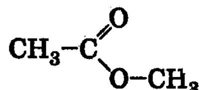
уксусный ангидрид



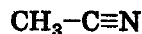
хлорангидрид уксусной кислоты (ацетилхлорид)



амид уксусной кислоты (ацетамид)

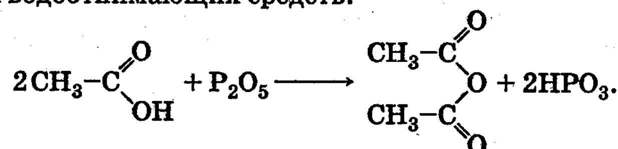


метиловый эфир уксусной кислоты

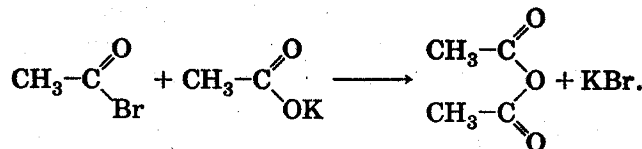


нитрил уксусной кислоты (ацетонитрил)

а) *Ангидриды* кислот получают действием на кислоты водоотнимающих средств:

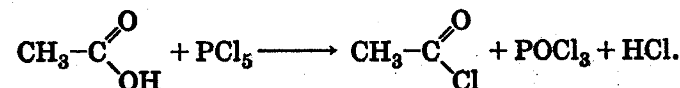


Другим способом является взаимодействие галогенангидридов с безводными солями этой же кислоты:



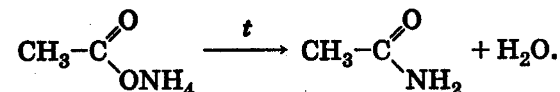
Ангидриды низших кислот — жидкости с острым запахом.

б) *Галогенангидриды* получают действием галогенидов фосфора на соответствующие кислоты:

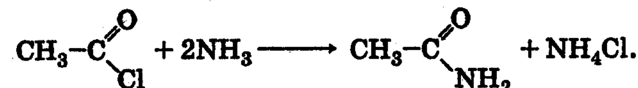


Низшие хлорангидриды — летучие жидкости с резким запахом, их пары раздражают слизистые оболочки. Галогенангидриды часто используются в качестве ацилирующих реагентов (для введения в молекулы кислотного остатка — ацила R–CO–).

в) *Амиды* кислот можно получить нагреванием соответствующих солей аммония:



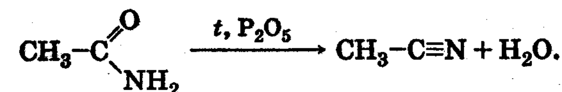
Другой способ — действие аммиака на галогенангидриды, ангидриды или сложные эфиры кислот:



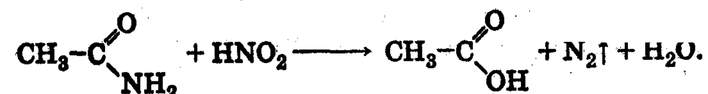
Гидролиз нитрилов также протекает через стадию образования амидов (см. получение кислот).

За исключением жидкого формамида, амиды кислот — твердые кристаллические вещества.

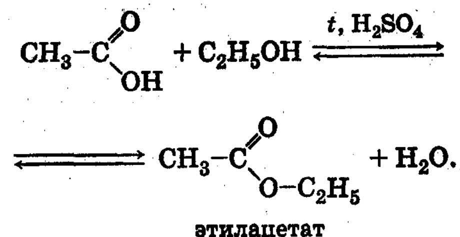
Нагревание амидов в присутствии водоотнимающих средств приводит к образованию *нитрилов* кислот:



Амиды вступают в реакцию с азотистой кислотой подобно первичным аминам:



г) При нагревании карбоновой кислоты со спиртом в присутствии серной кислоты происходит образование *сложного эфира*:



этилацетат

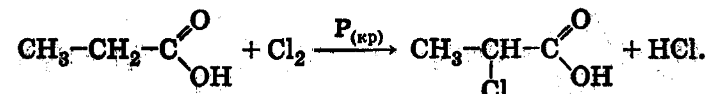
Эта обратимая реакция носит название *реакции этерификации* (см. сложные эфиры).

д) *Нитрилы* кислот могут быть получены реакцией галогеналканов с цианидом щелочного металла (см. получение кислот). Другим способом является дегидратация амидов кислот при нагревании (см. выше). Нитрилы — жидкости со слабым запахом, нерастворимые в воде.

Все функциональные производные кислот при нагревании с водой гидролизуются с образованием свободной кислоты. В присутствии щелочей гидролиз протекает необратимо с образованием соли карбоновой кислоты.

3. Другая группа свойств карбоновых кислот связана с наличием в их молекулах углеводородного радикала.

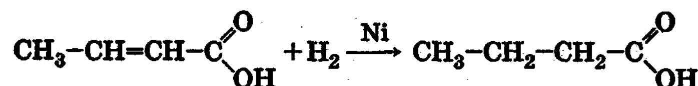
а) *Галогенирование* кислот в присутствии красного фосфора дает α-галогензамещенные кислоты:



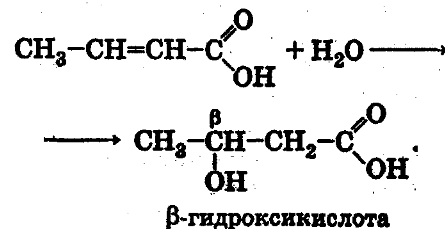
Поскольку атом галогена обладает −*I*-эффектом, α-галогензамещенные кислоты — более сильные кислоты, чем исходные карбоновые кислоты. Эта реакция часто используется в качестве промежуточной стадии в синтезе α-аминокислот (см. аминокислоты).

б) Непредельные карбоновые кислоты способны к реакциям присоединения по двойной связи, а также к реакциям полимеризации.

Непредельные кислоты способны к каталитическому гидрированию:



По кратной связи могут присоединяться и другие реагенты; например: галогены, галогеноводороды, вода. Присоединение несимметричных молекул типа HX к α-непредельным кислотам происходит против правила Марковникова из-за сопряжения двойных связей C=C и C=O карбоксильной группы:



β-гидроксикислота

4. *Окислительно-восстановительные реакции.*

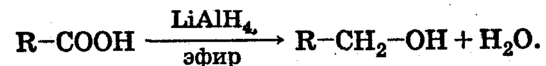
Насыщенные карбоновые кислоты устойчивы к действию сильных окислителей. Исключением является первый член гомологического ряда — муравьиная кислота (см. ниже свойства муравьиной кислоты).

В атмосфере кислорода карбоновые кислоты *сгорают* до углекислого газа и воды:



$$CH_3COOH + 2O_2 \longrightarrow 2CO_2 + 2H_2O.$$

Восстановление до первичных спиртов обычными восстановителями не происходит. Восстанавливают их алюмогидридом лития в безводном эфире:



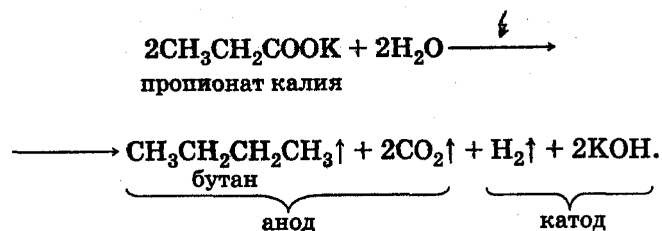
$$R{-}COOH \xrightarrow[\text{эфир}]{LiAlH_4} R{-}CH_2{-}OH + H_2O.$$

5. При *электролизе растворов солей карбоновых кислот* на аноде происходит следующий процесс:



$$2R{-}COO^- - 2\bar{e} \longrightarrow R{-}R + 2CO_2.$$

Таким образом, электролиз раствора пропионата калия приведет к образованию следующих продуктов:



$$\underset{\text{пропионат калия}}{2CH_3CH_2COOK} + 2H_2O \xrightarrow{\not{t}}$$

$$\longrightarrow \underbrace{\underset{\text{бутан}}{CH_3CH_2CH_2CH_3}\uparrow + 2CO_2\uparrow}_{\text{анод}} + \underbrace{H_2\uparrow + 2KOH}_{\text{катод}}.$$

6. *Декарбоксилирование.* При сплавлении солей карбоновых кислот со щелочами происходит разрыв

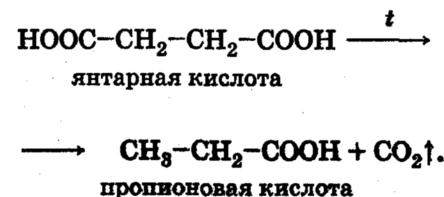
связи С–С в углеродном скелете кислоты и отщепление карбоксильной группы:



$$C_4H_9{-}COOK + KOH \xrightarrow{t} C_4H_{10}\uparrow + K_2CO_3.$$

Прокаливание кальциевых или бариевых солей карбоновых кислот приводит к образованию кетона и карбоната металла.

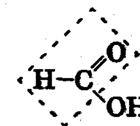
Двухосновные карбоновые кислоты при нагревании легко отщепляют молекулу CO_2:



$$\underset{\text{янтарная кислота}}{HOOC{-}CH_2{-}CH_2{-}COOH} \xrightarrow{t}$$

$$\longrightarrow \underset{\text{пропионовая кислота}}{CH_3{-}CH_2{-}COOH} + CO_2\uparrow.$$

МУРАВЬИНАЯ КИСЛОТА (метановая) HCOOH — простейшая монокарбоновая кислота. Благодаря тому что в ее молекуле отсутствует углеводородный радикал, муравьиная кислота обладает рядом специфических свойств. Действительно, в составе молекулы муравьиной кислоты можно выделить альдегидную группу:

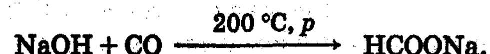


Поэтому муравьиная кислота проявляет некоторые свойства альдегидов и является сильным восстановителем.



Физические свойства. Бесцветная жидкость с острым запахом, неограниченно растворима в воде. $t_{пл} = 8$ °C, $t_{кип} = 101$ °C, $\rho = 1,22$ г/см^3.

Получение. Помимо всех способов, которыми можно получить кислоты (см. выше), муравьиную кислоту можно получить, пропуская под давлением оксид углерода (II) над NaOH:



$$NaOH + CO \xrightarrow{200\ °C,\ p} HCOONa.$$

Полученную соль разлагают разбавленной серной кислотой:



$$HCOONa \xrightarrow{H_2SO_4} HCOOH.$$

Химические свойства. Муравьиная кислота является самой сильной из предельных монокарбоновых кислот, соли ее называются ***формиаты***.

Помимо общих для всех карбоновых кислот свойств, ей присущи *особые свойства*.

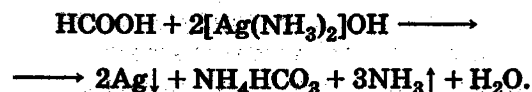
1. *Дегидратация* нагреванием с концентрированной серной кислотой позволяет получить оксид углерода (II):



$$HCOOH \xrightarrow{H_2SO_{4(конц)},\ t} CO\uparrow + H_2O.$$

2. Муравьиная кислота проявляет сильные *восстановительные* свойства.

а) Реакция «серебряного зеркала» с аммиачным раствором оксида серебра (свойство альдегидов):



$$HCOOH + 2[Ag(NH_3)_2]OH \longrightarrow$$
$$\longrightarrow 2Ag\downarrow + NH_4HCO_3 + 3NH_3\uparrow + H_2O.$$

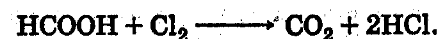


б) Реакция со свежеприготовленным гидроксидом меди (II):



$$HCOOH + 2Cu(OH)_2 \longrightarrow Cu_2O\downarrow + CO_2\uparrow + 3H_2O.$$

в) Муравьиная кислота окисляется хлором:



$$HCOOH + Cl_2 \longrightarrow CO_2 + 2HCl.$$

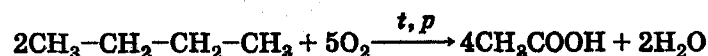
Применение. Муравьиная кислота в лаборатории применяется как восстановитель. Ее используют при крашении тканей и выделке кож для создания кислой среды. Поскольку муравьиная кислота обладает сильным бактерицидным действием, в пищевой промышленности ее применяют как консервант, а также как дезинфицирующее средство для тары. Ее используют в качестве консерванта при силосовании кормов в сельском хозяйстве. В медицине слабый водно-спиртовой раствор муравьиной кислоты (так называемый *муравьиный спирт*) применяется для растираний. Пчеловоды при помощи муравьиной кислоты уничтожают пчелиных клещей.

УКСУСНАЯ КИСЛОТА (CH_3COOH) — ближайший гомолог муравьиной кислоты.

Физические свойства. Бесцветная жидкость с острым «уксусным» запахом, неограниченно растворима в воде. $t_{пл} = 17$ °C, $t_{кип} = 118$ °C, $\rho = 1,05$ г/см^3. Чистая уксусная кислота при охлаждении до 17 °C превращается в прозрачное кристаллическое вещество, похожее на лед. Поэтому безводную уксусную кислоту называют ***ледяной уксусной кислотой***.

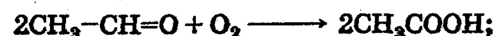
Получение. Кроме общих для карбоновых кислот способов получения, для уксусной кислоты имеются специфические способы:

а) в промышленности — окисление бутана кислородом воздуха в присутствии катализатора — $Co(CH_3COO)_2$:



$$2CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_3 + 5O_2 \xrightarrow{t,\,p} 4CH_3COOH + 2H_2O$$

или ацетальдегида кислородом воздуха в присутствии марганцевого катализатора:



$$2CH_3{-}CH{=}O + O_2 \longrightarrow 2CH_3COOH;$$

б) для пищевого использования уксусную кислоту получают при помощи брожения этилового спирта под действием особых микроорганизмов:

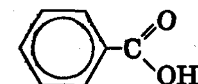


$$C_2H_5OH + O_2 \xrightarrow{\text{фермент}} CH_3COOH + H_2O.$$

Химические свойства. Химические свойства уксусной кислоты типичны для карбоновых кислот. Она образует соли — *ацетаты*.

Применение. Уксусная кислота применяется как вкусовая приправа. Ее используют для консервирования продуктов. Производные уксусной кислоты, особенно ангидрид, имеют большое промышленное применение при изготовлении ацетатного волокна и синтезе лекарственных препаратов. Ацетаты алюминия, хрома, железа применяют как протраву для лучшего закрепления красителей на тканях. Сложные эфиры используют как растворители, а также в составе фруктовых эссенций. Соли уксусной кислоты используются в составе средств борьбы с вредителями растений.

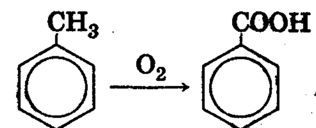
БЕНЗОЙНАЯ КИСЛОТА (C_6H_5COOH) — простейшая ароматическая карбоновая кислота:



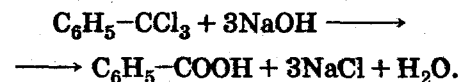
Физические свойства. Бесцветное твердое кристаллическое вещество, плохо растворимое в холодной воде, но хорошо растворимое в горячей. $t_{пл} = 122$ °C, $t_{кип} = 249$ °C.

Получение. Кроме общих для карбоновых кислот способов получения, можно отметить несколько специфических.

1. Каталитическое окисление толуола кислородом воздуха:



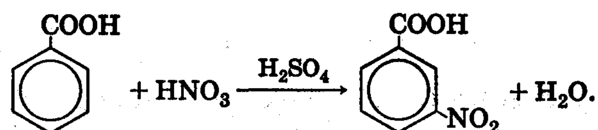
2. Гидролиз трихлорзамещенного толуола:



$$C_6H_5{-}CCl_3 + 3NaOH \longrightarrow$$
$$\longrightarrow C_6H_5{-}COOH + 3NaCl + H_2O.$$

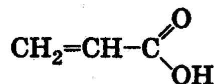
Химические свойства. Свойства бензойной кислоты — типичные свойства монокарбоновых кислот (соли — *бензоаты*). Специфические реакции

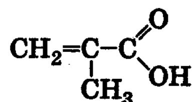
обусловлены наличием бензольного кольца. Реакции электрофильного замещения в ядре (галогенирование, нитрование) протекают с образованием *мета*-производных, поскольку группа –COOH является *мета*-ориентантом:



Применение. Бензойную кислоту используют в качестве пищевой добавки бактерицидного и противогрибкового действия. Ее производные используют для синтеза красителей и душистых веществ.

АКРИЛОВАЯ КИСЛОТА (пропеновая кислота) $C_3H_4O_2$ **и МЕТАКРИЛОВАЯ КИСЛОТА** (2-метилбутеновая кислота) $C_4H_6O_2$ — **простейшие непредельные монокарбоновые кислоты. Их специфические свойства связаны с наличием двойной связи в углеводородном радикале.**


акриловая кислота

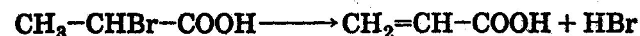

метакриловая кислота

Физические свойства. Жидкости с резким острым запахом; неограниченно растворимые в воде.

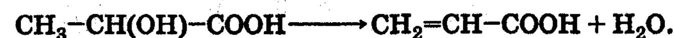
Способы получения. 1. Каталитическое гидрокарбоксилирование ацетилена:



2. Акриловую кислоту можно получить дегидрогалогенированием 2-галогензамещенной пропионовой кислоты:

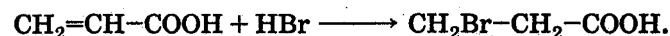


или дегидратацией молочной кислоты:



Химические свойства. 1. Типичные свойства монокарбоновых кислот. Акриловая кислота — более сильная кислота, чем предельные кислоты, что объясняется электроноакцепторными свойствами двойной связи. Соли ее называются *акрилаты*. Соли метакриловой кислоты — *метакрилаты*.

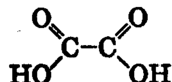
2. Акриловая кислота проявляет типичные свойства алкенов — вступает в реакции присоединения. Несимметричные молекулы присоединяются *против правила Марковникова* за счет сопряжения двойных связей C=C и C=O:



3. Акриловая и метакриловая кислоты и их производные — нитрилы и эфиры — способны *полимеризоваться* с образованием ценных полимерных материалов (см. полимеры).

Применение. Основное применение эти кислоты и их производные находят в синтезе полимеров (см. полимеры).

ЩАВЕЛЕВАЯ КИСЛОТА $C_2H_4O_2$ — первый член гомологического ряда дикарбоновых кислот:

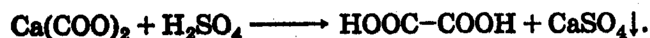


Физические свойства. Бесцветное кристаллическое вещество, растворимое в воде. $t_{пл}$ = 189,5 °С.

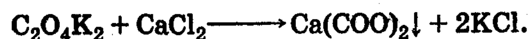
Способы получения. Нагревание формиата натрия, выделение щавелевой кислоты в виде нерастворимого оксалата кальция и последующее разложение его разбавленной серной кислотой:



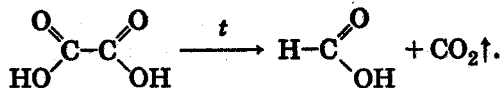




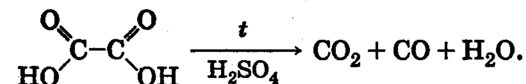
Химические свойства. 1. Типичные свойства карбоновых кислот. Щавелевая кислота является кислотой средней силы, она образует два ряда солей — средние (*оксалаты*) и кислые (*гидрооксалаты*). Качественной реакцией на щавелевую кислоту является образование нерастворимого оксалата кальция:



2. Разложение при нагревании (декарбоксилирование):



3. Под действием горячей концентрированной серной кислоты щавелевая кислота разлагается на смесь оксидов углерода и воду:



Применение. Щавелевая кислота используется в текстильной и кожевенной промышленности. В лаборатории ее применяют как восстановитель.

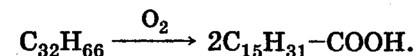
Щавелевая кислота в быту используется для удаления пятен ржавчины. Так называемая *кисличная соль* $KHC_2O_4 \cdot H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ (молекулярное соединение гидрооксалата калия со щавелевой кислотой) используется для выведения чернильных пятен.

ПАЛЬМИТИНОВАЯ КИСЛОТА ($CH_3-(CH_2)_{14}-COOH$) — предельная монокарбоновая кислота, в виде глицеридов входит в состав животных и растительных жиров.

Физические свойства. Твердое вещество, жирное на ощупь, практически не растворимо в воде.

Получение. 1. Гидролиз жиров.

2. Окисление высших алканов нефти. Результатом этого процесса является сложная смесь жирных кислот:



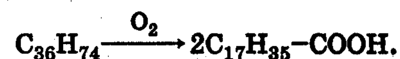
СТЕАРИНОВАЯ КИСЛОТА ($CH_3-(CH_2)_{16}-COOH$) — предельная монокарбоновая кислота, в виде глицеридов входит в состав животных и растительных жиров.



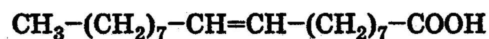
Физические свойства. Твердое вещество, жирное на ощупь, практически не растворимо в воде.

Получение. 1. Гидролиз жиров.

2. Окисление высших алканов нефти. Результатом этого процесса является сложная смесь жирных кислот



ОЛЕИНОВАЯ КИСЛОТА



(*цис*-изомер) — непредельная монокарбоновая кислота, в виде глицеридов входит в состав растительных жиров (масел).

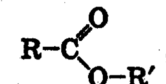
Физические свойства. Бесцветная жидкость ($t_{пл}$ = 16 °C), практически не растворима в воде.

Получение. Гидролиз жиров.

Глава 27. СЛОЖНЫЕ ЭФИРЫ. ЖИРЫ

§ 27.1. Сложные эфиры

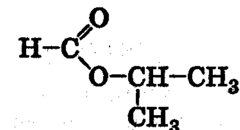
СЛОЖНЫЕ ЭФИРЫ — производные карбоновых кислот, в молекулах которых атом водорода в карбоксильной группе замещен на углеводородный радикал. Общая формула сложных эфиров:



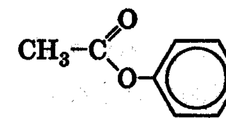
где R и R′ — углеводородные радикалы.

Номенклатура. Названия сложных эфиров происходят от названий кислоты и углеводородного радикала, заместившего водород. В качестве корня используют название кислоты с окончанием *-ат*, в виде приставки приводят название радикала.

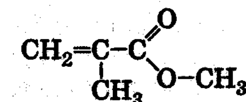
Примеры:



изопропилформиат



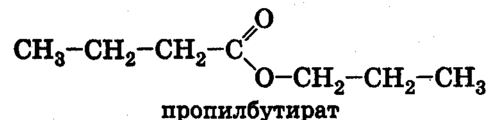
фенилацетат



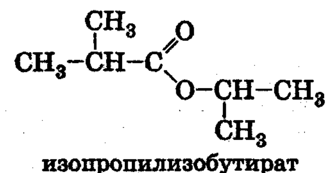
метилметакрилат

Изомерия. 1. *Структурная* изомерия:

а) изомерия углеродной цепи, связанная с возможным ветвлением радикалов спирта и кислоты:

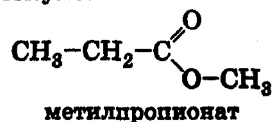


пропилбутират

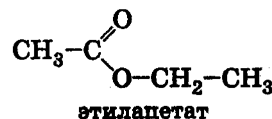


изопропилизобутират

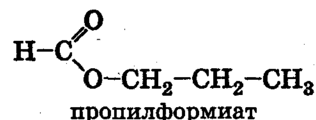
б) изомерия положения сложноэфирной группы в молекуле:



метилпропионат

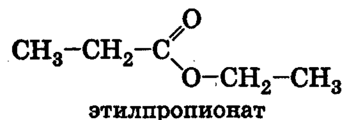


этилацетат

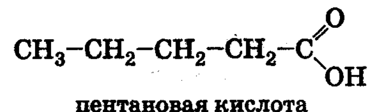


пропилформиат

2. Межклассовая изомерия с карбоновыми кислотами:



этилпропионат



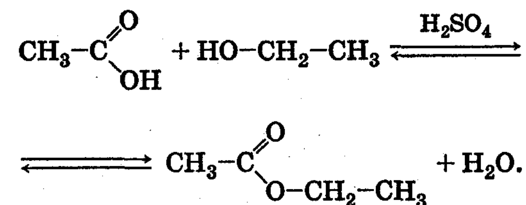
пентановая кислота

Физические свойства. Сложные эфиры низших кислот и спиртов — бесцветные летучие жидкости, мало растворимые в воде. Поскольку молекулы сложных эфиров не способны образовывать межмолекулярные водородные связи, они имеют более низкую температуру кипения, чем соответствующие кислоты.

Многие сложные эфиры имеют приятный запах. Так, бутилбутират имеет запах ананаса, изопентилацетат — груши, изопентилбутират — абрикоса, бензилацетат пахнет жасмином, а сложный эфир фенилуксусной кислоты и 2-фенилэтилового спирта — гиацинтами и медом.

Сложные эфиры высших жирных кислот и спиртов носят общее название «воски». Это нерастворимые в воде бесцветные вещества без запаха, размягчающиеся при нагревании. Они хорошо растворяются в органических растворителях.

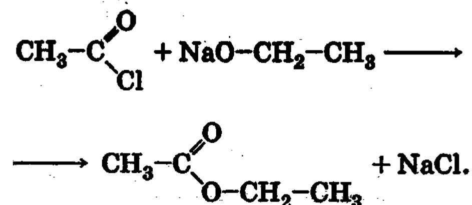
Способы получения. 1. Взаимодействие спиртов и кислот (*реакция этерификации*):



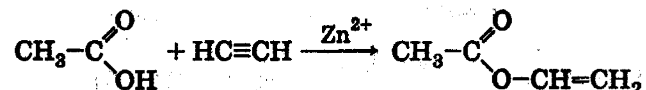
В реакции этерификации минеральная кислота играет роль катализатора. Для того чтобы сместить равновесие вправо, из реакционной смеси удаляют

отгонкой тот из продуктов (воду или эфир), температура кипения которого ниже.

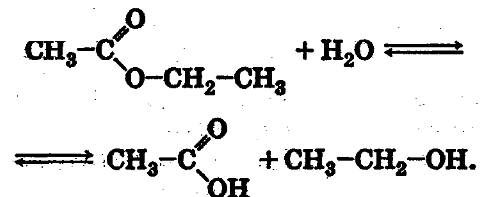
2. Реакция хлорангидридов карбоновых кислот с алкоголятами щелочных металлов:



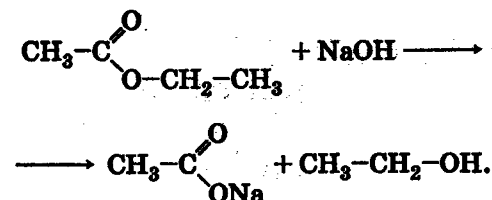
3. Сложный эфир винилового спирта (неустойчивого соединения, не существующего в свободном состоянии) и уксусной кислоты в промышленности получают по реакции ацетилена с уксусной кислотой в присутствии катализатора — солей цинка:



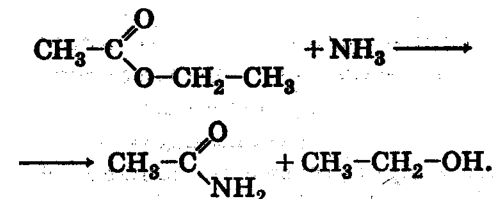
Химические свойства. 1. ***Гидролиз*** **под действием воды — реакция, обратная реакции этерификации:**



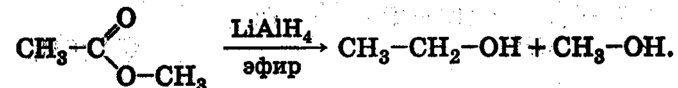
Для того чтобы гидролиз протекал необратимо, его проводят в присутствии щелочи (щелочной гидролиз):



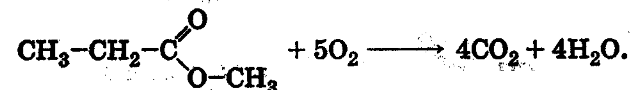
2. Образование амидов кислот:



3. Восстановление сложных эфиров до спиртов:



4. Горение сложных эфиров в кислороде:



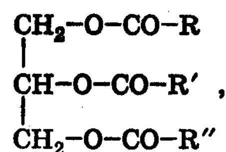
Применение. Низшие сложные эфиры используются в качестве растворителей, например этилацетат входит в состав многих видов клея. Полимеризацией винилацетата получают полимер, являющийся осно-

вой синтетического клея (клей ПВА). Многие сложные эфиры используются в качестве вкусовых добавок (так называемых *эссенций*) в пищевой промышленности. Широко применяются в парфюмерии. Высшие сложные эфиры (воски) применяются в фармацевтической и парфюмерно-косметической промышленности, их используют как основу мазей, кремов и помад.

§ 27.2. Жиры

ЖИРЫ — вещества растительного или животного происхождения, состоящие из триглицеридов — сложных эфиров, образованных глицерином и высшими жирными кислотами нормального строения.

Общая формула триглицеридов:



$$\begin{array}{l} CH_2-O-CO-R \\ | \\ CH-O-CO-R' \\ | \\ CH_2-O-CO-R'' \end{array},$$

где R, R′, R″ — радикалы высших жирных кислот. В основном, в состав жиров входят три кислоты — предельные пальмитиновая и стеариновая и непредельная олеиновая. Встречаются и остатки других кислот, в частности полиненасыщенных (имеющих несколько двойных связей). Это линолевая, линоленовая и арахидоновая кислоты.

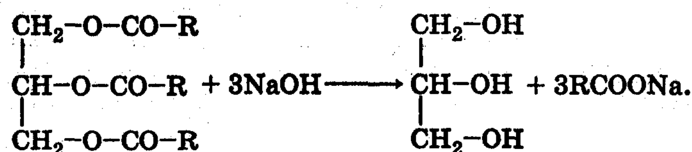
Если все три кислотных остатка в жире одинаковые, то такой жир называется *простым*. Жир, образованный разными кислотами, называется *смешанным*.

Название кислоты	Формула	Число двойных связей
Пальмитиновая кислота	$C_{15}H_{31}-COOH$	—
Стеариновая кислота	$C_{17}H_{35}-COOH$	—
Олеиновая кислота	$C_{17}H_{33}-COOH$	1
Линолевая кислота	$C_{17}H_{31}-COOH$	2
Линоленовая кислота	$C_{17}H_{29}-COOH$	3
Арахидоновая кислота	$C_{19}H_{31}-COOH$	4

Физические свойства. Жиры, образованные предельными кислотами, — твердые вещества при комнатной температуре. Как правило, это жиры животного происхождения (бараний, свиной). Жиры, в составе которых есть непредельные кислоты, — жидкие, они называются *маслами* (масло подсолнечника, оливковое масло). Температура плавления жира зависит от его состава — чем больше в его составе предельных кислот, тем выше его температура плавления. Кроме того, чем длиннее углеводородные радикалы кислот, тем выше температура плавления жира. Все жиры нерастворимы в воде и хорошо растворимы в органических растворителях.

Жидкие жиры — масла — разделяют на высыхающие и невысыхающие. В составе высыхающих масел есть остатки полиненасыщенных жирных кислот, способных окисляться и полимеризоваться на воздухе, давая твердую пленку.

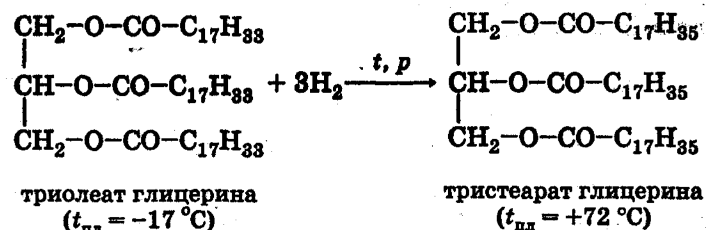
Химические свойства. 1. Гидролиз (*омыление*) жиров происходит под действием воды (обратимо) или щелочей (необратимо):



$$\begin{matrix} CH_2-O-CO-R \\ | \\ CH-O-CO-R \\ | \\ CH_2-O-CO-R \end{matrix} + 3NaOH \longrightarrow \begin{matrix} CH_2-OH \\ | \\ CH-OH \\ | \\ CH_2-OH \end{matrix} + 3RCOONa.$$

При щелочном гидролизе образуются соли высших жирных кислот, называемые *мылами*.

2. *Гидрогенизация* жиров — присоединение водорода к остаткам непредельных кислот, входящим в состав жиров. При этом жиры из жидких превращаются в твердые:



$$\begin{matrix} CH_2-O-CO-C_{17}H_{33} \\ | \\ CH-O-CO-C_{17}H_{33} \\ | \\ CH_2-O-CO-C_{17}H_{33} \end{matrix} + 3H_2 \xrightarrow{t,\ p} \begin{matrix} CH_2-O-CO-C_{17}H_{35} \\ | \\ CH-O-CO-C_{17}H_{35} \\ | \\ CH_2-O-CO-C_{17}H_{35} \end{matrix}$$

триолеат глицерина ($t_{пл} = -17$ °C) — тристеарат глицерина ($t_{пл} = +72$ °C)

3. «*Прогоркание*» жиров при хранении — необратимые химические превращения, происходящие в жире под действием влаги, кислорода воздуха, света. Неприятный запах и вкус прогорклых жиров связаны с появлением в них продуктов превращения — свободных жирных кислот, альдегидов, кетонов, гидроксикислот. В частности, неприятный запах прогорклого масла обусловлен бутановой (масляной) кислотой.

Применение. Жиры широко используются в пищевой промышленности; они, наряду с углеводами и белками, составляют основу питания человека. Жиры являются источником энергии организма и выполняют роль теплоизолятора. Кроме того, они входят в состав клеточных компонентов, в том числе мембран, а также используются для синтеза важных биологических соединений в организме.

В пищу используются не только природные жиры растительного и животного происхождения, но и твердые жиры, полученные гидрогенизацией жидких — маргарин.

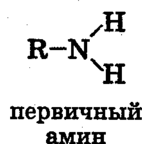
Жиры применяются также в парфюмерно-косметической и фармацевтической промышленности.

Высыхающие масла (например, льняное масло) используют в производстве олифы — основы для масляных красок.

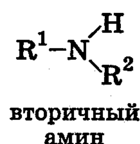
Глава 28. АМИНЫ. АМИНОКИСЛОТЫ. БЕЛКИ

§ 28.1. Амины

АМИНЫ — производные аммиака, в котором атомы водорода (один, два или все три) замещены на углеводородные радикалы. В зависимости от того, сколько атомов водорода замещено на радикалы, амины подразделяются на первичные, вторичные и третичные. Аналогично солям аммония, существуют также соли четвертичных аммониевых оснований:



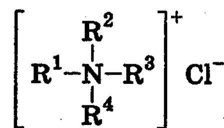
первичный амин



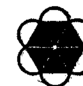
вторичный амин



третичный амин



соль (хлорид) четвертичного аммониевого основания

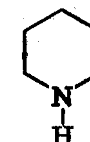


В зависимости от природы радикалов амины могут быть алифатическими, циклическими, ароматическими:



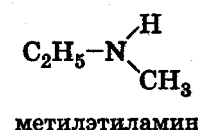
метиламин — циклогексиламин — фениламин (анилин)

Интересной разновидностью вторичных аминов являются азотсодержащие предельные гетероциклические соединения, например пиперидин:

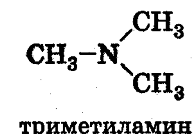


Существуют также и смешанные амины с заместителями разной природы.

Номенклатура аминов. Названия аминов обычно строят, рассматривая их как продукты замещения атомов водорода в аммиаке. Заместители перечисляют в алфавитном порядке перед словом ***амин***; если имеются одинаковые заместители, используют приставки ***ди-*** и ***три-***:



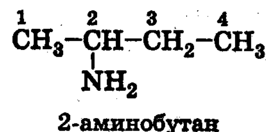
метилэтиламин



триметиламин

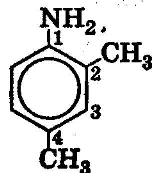
Названия первичных аминов можно построить, исходя из названия соответствующего алкана и ука-

зав положение аминогруппы цифрой, соответствующей номеру углеродного атома, при котором находится группа:



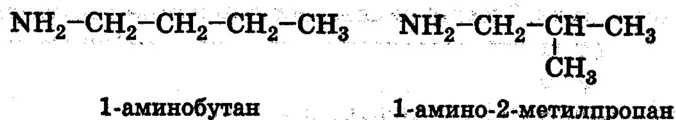
2-аминобутан

Правилами номенклатуры ИЮПАК за фениламином закреплено название *анилин*, и названия его гомологов происходят от этого корня:



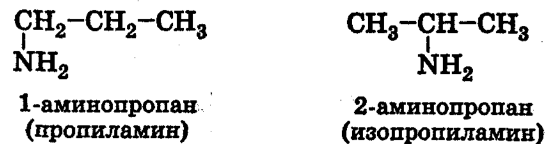
2,4-диметиланилин

Изомерия аминов. 1. Изомерия углеродного скелета заместителей (начиная с $C_4H_9NH_2$):



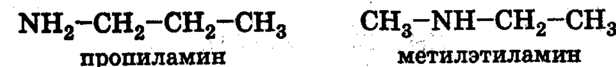
1-аминобутан 1-амино-2-метилпропан

2. Изомерия положения аминогруппы:

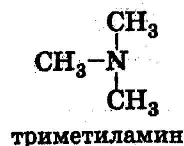


1-аминопропан (пропиламин) 2-аминопропан (изопропиламин)

3. Изомерия первичных, вторичных и третичных аминов с одинаковым числом атомов углерода в молекуле. Например, формуле C_3H_9N соответствуют:

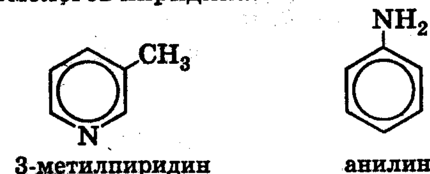


пропиламин метилэтиламин



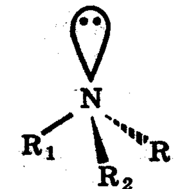
триметиламин

4. Межклассовая изомерия ароматических аминов и гомологов пиридина:



3-метилпиридин анилин

ПРЕДЕЛЬНЫЕ АЛИФАТИЧЕСКИЕ АМИНЫ. Общая формула соединений этого ряда $C_nH_{2n+3}N$. Строение молекул аминов обусловлено sp^3-гибридизацией атома азота. Три гибридные орбитали атома азота образуют σ-связи с заместителями — атомами углерода или водорода. Четвертая гибридная орбиталь содержит неподеленную электронную пару:

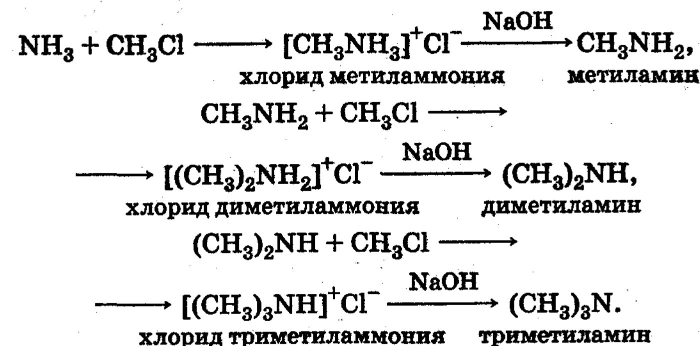


Благодаря наличию у атома азота неподеленной пары электронов амины проявляют основные свойства. Электронодонорные заместители (например, предельные алифатические радикалы) увеличивают электронную плотность на атоме азота, «выталкивая» неподеленную пару дальше от атома азота, чем усиливают основные свойства амина. По этой же причине вторичные алифатические амины — более сильные основания, чем первичные (два радикала обеспечивают больший $+I$-эффект). Для третичных аминов существенным является размер заместителей, так как громоздкие радикалы будут, несмотря на создаваемый большой $+I$-эффект, препятствовать взаимодействию амина с другими молекулами, делая его менее реакционноспособным.

Физические свойства. Низшие амины (метиламин, диметиламин и триметиламин) — газы, этиламин — газ с $t_{кип} = 17$ °С, средние амины — жидкости, высшие — твердые вещества. Температуры кипения аминов выше, чем у соответствующих им алканов, но ниже, чем у спиртов. Это объясняется наличием водородных связей между молекулами аминов в жидкой фазе (взаимодействие атомов водорода с неподеленной электронной парой атома азота соседней молекулы). У аминов водородные связи слабее, чем у спиртов. Благодаря полярному характеру молекул низшие амины хорошо растворимы в воде и полярных органических растворителях, однако по мере роста углеродного скелета аминов растворимость в воде уменьшается. Высшие амины в воде не растворяются. Низшие амины имеют неприятный запах тухлой рыбы, высшие не имеют запаха.

Природные источники. Низшие алифатические амины образуются при различных бактериальных процессах, например при гниении белков. Триметиламин вырабатывается анаэробными морскими организмами. Простейшие амины являются продуктами жизнедеятельности некоторых растений.

Способы получения. 1. Алкилирование аммиака и аминов путем нагревания с галогеналканами:



$$NH_3 + CH_3Cl \longrightarrow \underset{\text{хлорид метиламмония}}{[CH_3NH_3]^+Cl^-} \xrightarrow{NaOH} \underset{\text{метиламин}}{CH_3NH_2},$$

$$CH_3NH_2 + CH_3Cl \longrightarrow$$

$$\longrightarrow \underset{\text{хлорид диметиламмония}}{[(CH_3)_2NH_2]^+Cl^-} \xrightarrow{NaOH} \underset{\text{диметиламин}}{(CH_3)_2NH},$$

$$(CH_3)_2NH + CH_3Cl \longrightarrow$$

$$\longrightarrow \underset{\text{хлорид триметиламмония}}{[(CH_3)_3NH]^+Cl^-} \xrightarrow{NaOH} \underset{\text{триметиламин}}{(CH_3)_3N}.$$

Можно заместить еще один атом водорода в ионе триметиламмония на алкильный радикал и получить соль четвертичного аммониевого основания:



$$(CH_3)_3N + CH_3Cl \longrightarrow \underset{\text{хлорид тетраметиламмония}}{[(CH_3)_4N]^+Cl^-}.$$

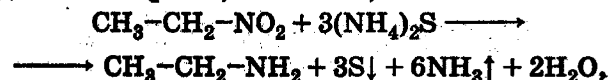
Галогениды алкиламмония — белые растворимые в воде кристаллические вещества, напоминающие соли аммония.

2. Первичные амины можно получить восстановлением нитросоединений:



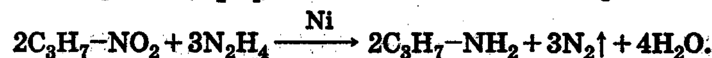
$$R{-}NO_2 \xrightarrow{[H]} R{-}NH_2.$$

В качестве восстановителя можно использовать сульфид аммония (*реакция Зинина*):



$$CH_3-CH_2-NO_2 + 3(NH_4)_2S \longrightarrow$$
$$\longrightarrow CH_3-CH_2-NH_2 + 3S\downarrow + 6NH_3\uparrow + 2H_2O,$$

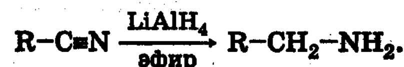
а также водород в момент выделения (железо, цинк, олово в кислой среде, алюминий в щелочной среде). Для восстановления нитросоединений в лаборатории используют алюмогидрид лития ($LiAlH_4$) в эфире или же гидразин (N_2H_4) и никелевый катализатор:



$$2C_3H_7-NO_2 + 3N_2H_4 \xrightarrow{Ni} 2C_3H_7-NH_2 + 3N_2\uparrow + 4H_2O.$$

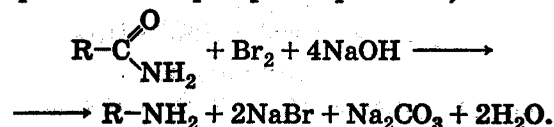
В промышленности используют каталитическое восстановление нитросоединений водородом.

3. Можно получить первичные амины, восстанавливая нитрилы кислот:



$$R-C\equiv N \xrightarrow[\text{эфир}]{LiAlH_4} R-CH_2-NH_2.$$

4. Первичные амины можно получить из амидов карбоновых кислот (расщепление по Гофману действием брома или хлора в растворе NaOH):



$$R-C(=O)-NH_2 + Br_2 + 4NaOH \longrightarrow$$
$$\longrightarrow R-NH_2 + 2NaBr + Na_2CO_3 + 2H_2O.$$

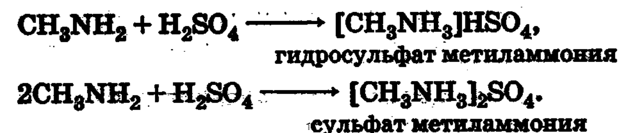
Химические свойства. 1. ***Основные свойства.*** Алифатические амины — более сильные основания, чем аммиак, поскольку предельные радикалы увеличивают электронную плотность на атоме азота.

Водные растворы аминов имеют щелочную реакцию:



$$R-NH_2 + H_2O \rightleftarrows [R-NH_3]^+ + OH^-.$$

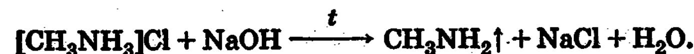
Амины, подобно аммиаку, реагируют с кислотами, образуя соли:



$$CH_3NH_2 + H_2SO_4 \longrightarrow [CH_3NH_3]HSO_4,$$
гидросульфат метиламмония

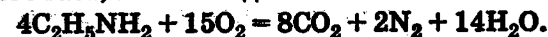
$$2CH_3NH_2 + H_2SO_4 \longrightarrow [CH_3NH_3]_2SO_4.$$
сульфат метиламмония

Соли аминов — твердые вещества, хорошо растворимые в воде. Щелочи, как более сильные основания, вытесняют из них амины:



$$[CH_3NH_3]Cl + NaOH \xrightarrow{t} CH_3NH_2\uparrow + NaCl + H_2O.$$

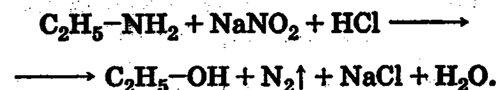
2. *Горение* аминов приводит к образованию углекислого газа, азота и воды:



$$4C_2H_5NH_2 + 15O_2 = 8CO_2 + 2N_2 + 14H_2O.$$

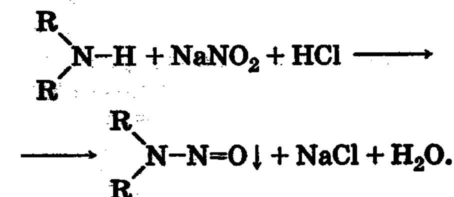
3. *Реакции с азотистой кислотой* позволяют установить тип амина.

а) Первичные амины превращаются в первичные спирты с выделением газообразного продукта — азота:



$$C_2H_5-NH_2 + NaNO_2 + HCl \longrightarrow$$
$$\longrightarrow C_2H_5-OH + N_2\uparrow + NaCl + H_2O.$$

б) Вторичные амины дают нерастворимые в воде жидкие или твердые *нитрозосоединения* желтого цвета:

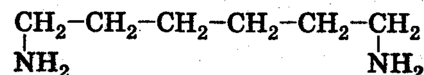


$$R_2N-H + NaNO_2 + HCl \longrightarrow$$
$$\longrightarrow R_2N-N=O\downarrow + NaCl + H_2O.$$

в) Третичные амины реагируют с азотистой кислотой, растворяясь в ней без выделения азота, и дают продукты сложного строения.

Применение. Простейшие алифатические амины (метиламин, диметиламин, диэтиламин) применяются при получении лекарственных веществ, ускорителей вулканизации каучука.

Наибольшее применение среди алифатических аминов имеет *гексаметилендиамин*:

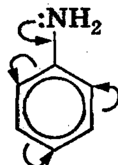


1,6-диаминогексан (гексаметилендиамин)

В промышленности его получают гидрированием амида или нитрила адипиновой (гександиовой) кислоты. Гексаметилендиамин используют для получения синтетического полиамидного волокна найлон.

АНИЛИН ($C_6H_5NH_2$) — простейший ароматический амин.

Неподеленная электронная пара атома азота втягивается в π-электронную систему бензольного кольца ($+M$-эффект группы $-NH_2$):



Это приводит, во-первых, к увеличению электронной плотности в *орто-* и *пара-*положениях бензольного кольца, во-вторых, к уменьшению электронной плотности на атоме азота и ослаблению основных свойств. Поэтому анилин заметно отличается по своим свойствам от алифатических аминов.

Физические свойства. Анилин — бесцветная маслянистая жидкость, мало растворимая в воде. Анилин обладает характерным запахом, ядовит. $t_{пл} = -6$ °C, $t_{кип} = 184$ °C, $\rho = 1{,}02$ г/см^3.

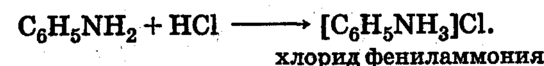
Способы получения. 1. Восстановление нитробензола на катализаторе при 250—350 °C:



$$C_6H_5{-}NO_2 + 3H_2 \xrightarrow{Ni,\ t} C_6H_5{-}NH_2 + 2H_2O.$$

2. В лаборатории нитробензол восстанавливают теми же способами, что и алифатические нитросоединения (см. алифатические амины).

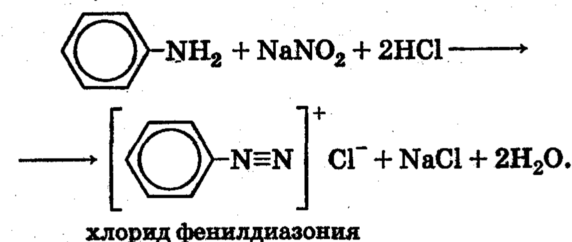
Химические свойства. 1. Анилин — основание более слабое, чем аммиак.



$$C_6H_5NH_2 + HCl \longrightarrow [C_6H_5NH_3]Cl.$$

хлорид фениламмония

2. Анилин при действии азотистой кислоты на холоду превращается в соль диазония (*реакция диазотирования*):

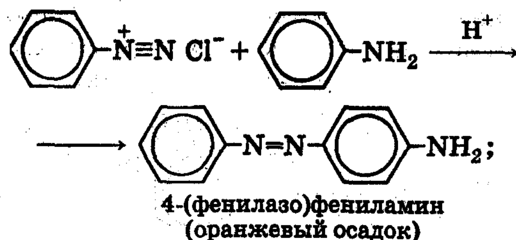


хлорид фенилдиазония

В холодном растворе соли диазония устойчивы, а в твердом состоянии — взрывчаты. Соли диазония

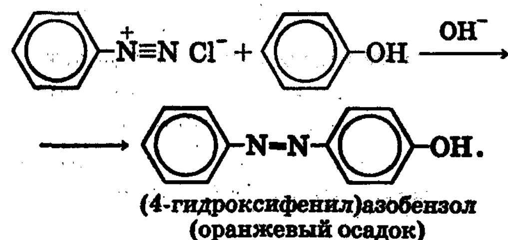
находят широкое применение в органическом синтезе. Интересной группой реакций являются реакции *азосочетания*:

а) с аминами в кислой среде:



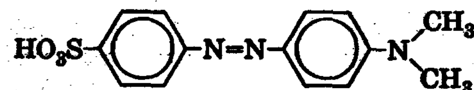
4-(фенилазо)фениламин
(оранжевый осадок)

б) с фенолами в щелочной среде:



(4-гидроксифенил)азобензол
(оранжевый осадок)

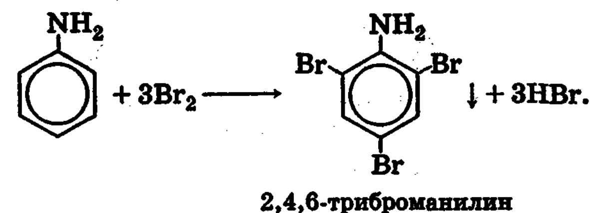
Азосоединения — окрашенные вещества, поэтому многие из них применяются в качестве красителей. Один из таких красителей — *метиловый оранжевый*:



Цвет этого растворимого в воде соединения зависит от среды: в нейтральной и щелочной среде желтый, в кислой — красный. Метиловый оранжевый —

один из так называемых *кислотно-основных индикаторов*, веществ, по цвету которых можно судить о среде раствора.

3. Реакции *электрофильного замещения* в бензольном кольце. При реакции анилина с бромной водой выпадает белый осадок 2,4,6-триброманилина. Это — *качественная реакция* на анилин:



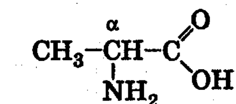
2,4,6-триброманилин

4. Анилин легко окисляется под действием различных окислителей. В частности, при действии на водный раствор анилина хлорной извести $CaOCl_2$ раствор приобретает интенсивно-фиолетовую окраску. Эта реакция также является *качественной* на анилин.

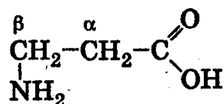
Применение. Анилин является важным полупродуктом для синтеза других соединений. В основном анилин используют в производстве красителей и лекарственных препаратов. В синтезе красителей используются и ароматические диамины, кроме того, интересной областью применения ароматических ди- и тетрааминов стал синтез термостойких полиамидных волокон. Эти полимеры используются в авиационной и космической технике; из них изготавливают специальные костюмы для сталеваров, пожарников и космонавтов.

§ 28.2. Аминокислоты и белки

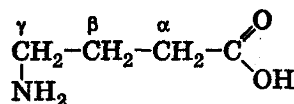
АМИНОКИСЛОТЫ — органические бифункциональные соединения, в состав которых входят карбоксильная группа $-COOH$ и аминогруппа $-NH_2$. По строению углеродного скелета аминокислоты могут принадлежать к алифатическому, ароматическому, гетероциклическому ряду. В зависимости от взаимного расположения обеих функциональных групп различают α-, β-, γ-аминокислоты и т. д.:



α-аминопропионовая кислота (аланин)



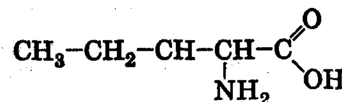
β-аминопропионовая кислота



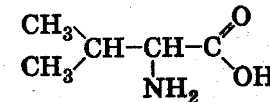
γ-аминомасляная кислота

Греческая буква обозначает удаленность атома углерода, при котором находится аминогруппа, от карбоксильной группы $-COOH$. В состав природных соединений входят только α-аминокислоты. В состав белков входят 19 α-аминокислот и одна иминокислота — пролин. Названия и структурные формулы аминокислот приведены в Приложении (см. табл. III-3).

Изомерия аминокислот: 1) изомерия углеродного скелета:

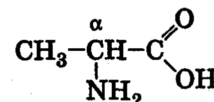


α-аминопентановая

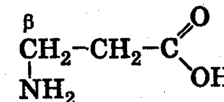


α-аминоизопентановая кислота

2) положение функциональных групп:

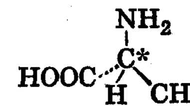


α-аминопропионовая кислота (аланин)

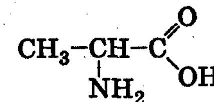


β-аминопропионовая кислота

3) оптическая изомерия (все α-аминокислоты, кроме глицина, оптически активны):



4) межклассовая изомерия с нитропроизводными алканов:



α-аминопропионовая кислота



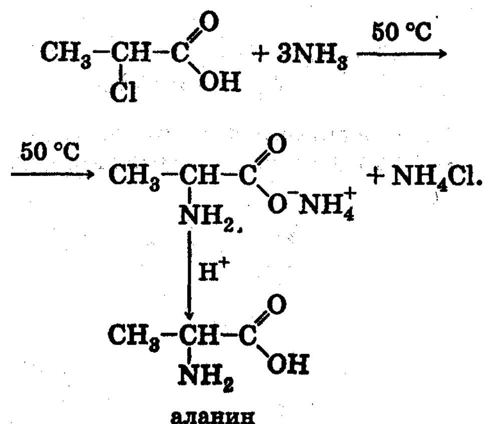
1-нитропропан

Физические свойства. Аминокислоты — твердые кристаллические вещества, хорошо растворимые в воде. Многие аминокислоты имеют сладкий вкус.

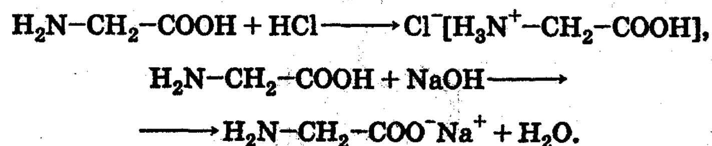
Они плавятся при высоких температурах с разложением.

Способы получения. 1. Гидролиз пептидов (см. белки).

2. Реакция аммиака с α-галогензамещенными кислотами:



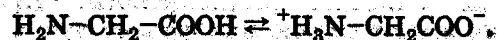
Химические свойства. 1. Аминокислоты — амфотерные соединения. Они реагируют как с кислотами, так и с основаниями, образуя соли:



$$H_2N{-}CH_2{-}COOH + HCl \longrightarrow Cl^-[H_3N^+{-}CH_2{-}COOH],$$

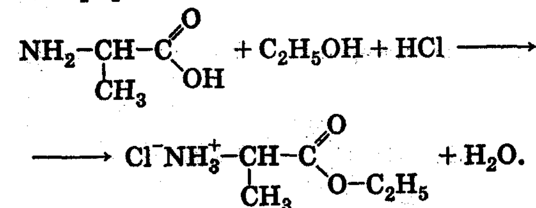
$$H_2N{-}CH_2{-}COOH + NaOH \longrightarrow H_2N{-}CH_2{-}COO^-Na^+ + H_2O.$$

При растворении аминокислот в воде образуются *внутренние соли* аминокислот (биполярные ионы, или цвиттер-ионы):

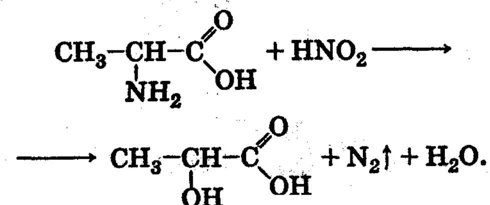


$$H_2N{-}CH_2{-}COOH \rightleftarrows {}^+H_3N{-}CH_2COO^-.$$

2. Аминокислоты реагируют со спиртами в присутствии газообразного хлороводорода, давая соль сложного эфира:

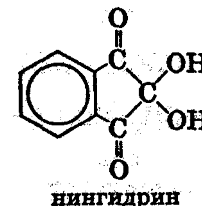


3. Поскольку аминокислоты являются первичными аминами, они вступают в реакцию с азотистой кислотой:



Измеряя объем выделившегося азота, можно определить количество аминокислоты (метод Ван-Слайка).

4. *Качественной* реакцией на аминокислоты является реакция с нингидрином:



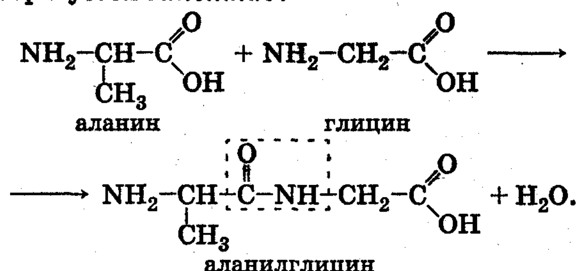
нингидрин

Нингидрин окисляет аминокислоты. Продукты окисления имеют синюю или фиолетовую окраску.

Иминокислота (пролин) при реакции с нингидрином дает желтое окрашивание.

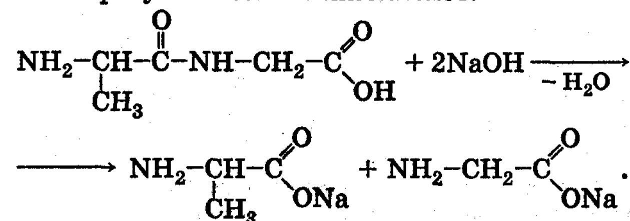
5. Образование пептидов.

ПЕПТИДЫ — продукты конденсации двух или более аминокислот. При взаимодействии двух аминокислот образуется *дипептид*:



При конденсации трех аминокислот образуется трипептид и т. д. Аминокислоты в составе пептидной цепи называются *аминокислотными остатками*. Связь –CO–NH– (выделенный пунктиром фрагмент) называется *пептидной связью*. У любого полипептида на одном конце располагается свободная кислотная группа –COOH, это C-конец молекулы, а на другом конце — свободная аминогруппа $-NH_2$, это N-конец.

Пептиды способны *гидролизоваться* под действием кислот и оснований. В результате щелочного гидролиза образуются соли аминокислот:



Гидролиз пептидов может быть *полным*, когда пептид полностью разлагается на составляющие его аминокислоты, и *частичным*, когда происходит расщепление не всех пептидных связей.

БЕЛКИ — природные полипептиды с высокими значениями молекулярной массы (от 10 000 до нескольких миллионов). Белки входят в состав всех живых организмов. Они являются тем материалом, из которого состоят мышцы и сухожилия, кожа, волосы и шерсть животных, ногти и рога. В растениях белки в основном сосредоточены в семенах. Белковым веществом является гемоглобин, обеспечивающий обмен кислорода в организме человека. Ферменты — биологические катализаторы обмена веществ в живых организмах — также относятся к белковым веществам.

Строение белков. Можно выделить четыре уровня организации в строении полипептидной цепи белков.

1. *Первичная структура белка* — последовательность аминокислот в полипептидной цепи. В каждом белке порядок соединения аминокислот уникален, т. е. все белки имеют присущую только им первичную структуру.

2. *Вторичная структура белка* —упорядоченное свертывание полипептидной цепи в пространстве за счет водородных связей между атомами водорода аминогрупп NH одних аминокислотных остатков и атомами кислорода групп C=O, принадлежащих другим аминокислотным остаткам. Одна из моделей вторичной структуры белка — α-спираль. Кроме спирали, полипептидные цепочки способны укладываться в так называемые *β-слои*.

3. *Третичная структура белка* — трехмерная конфигурация полипептидной цепи в пространстве, образованная за счет 1) дисульфидных мостиков –S–S– между остатками аминокислоты цистеина, 2) ионных взаимодействий между анионными и катионными аминокислотными фрагментами, 3) слабых водородных связей и 4) так называемых *гидрофобных взаимодействий* неполярных радикалов некоторых аминокислотных остатков. Все виды взаимодействия происходят между различными участками полипептидной цепи, в результате чего происходит сворачивание макромолекулы в компактную структуру. Некоторые белки приобретают сферическую форму, образуя *глобулу*, такие белки называют *глобулярными*. Примерами глобулярных белков являются все ферменты. Другие белки образуют длинные волокна, их называют *фибриллярными*. Из фибриллярных белков построены соединительные ткани в организме. Примерами фибриллярных белков являются белки кожи, волос, мускульных тканей, такие, как кератин и коллаген.

4. Некоторые белки состоят не из одной, а из нескольких одинаковых или различных полипептидных цепей — так называемых *субъединиц*. *Четвертичная структура* белка образуется за счет объединения субъединиц в единое целое с четким симметричным пространственным расположением. Субъединицы удерживаются около друг друга теми же видами связей, которые формируют третичную структуру белков. Примером белка, обладающего четвертичной структурой, является гемоглобин. Он образован четырьмя субъединицами, расположенными в вершинах правильного тетраэдра.

Физические свойства. Физические свойства белков разнообразны. *Глобулярные белки* растворимы в воде или образуют в ней коллоидные растворы. *Фибриллярные белки* в воде не растворимы.

Химические свойства. 1. При нагревании белков или при действии растворителей происходит *денатурация белков* — разрушение вторичной и третичной структуры с сохранением первичной структуры. Примеры денатурации белков — образование сгустка при прокисании молока, изменения, происходящие в яичном белке или мясе при варке.

2. *Гидролиз* белков — разрушение первичной структуры в кислом или щелочном растворе с образованием свободных аминокислот.

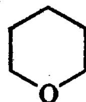
3. Качественные реакции на белки:

а) *Биуретовая реакция* — фиолетовое окрашивание при действии солей меди (II) в щелочном растворе. Биуретовую реакцию дают все соединения, содержащие пептидную связь.

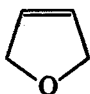
б) *Ксантопротеиновая реакция* — появление желтого окрашивания при действии концентрированной азотной кислоты на белки, содержащие остатки ароматических аминокислот (фенилаланина, тирозина).

Глава 29. АЗОТСОДЕРЖАЩИЕ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

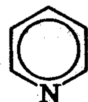
ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ — органические соединения, содержащие в своих молекулах циклы, в образовании которых принимают участие неуглеродные атомы (гетероатомы). Гетероциклические соединения классифицируют по числу атомов в цикле (трех-, четырех-, пятичленные циклы и т. д.) и по характеру гетероатома (азотсодержащие, кислородсодержащие и т. д.). Гетероциклы могут быть насыщенными, ненасыщенными и ароматическими:



тетрагидропиран

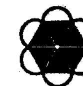


2,5-дигидрофуран

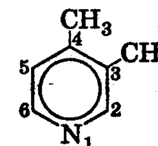


пиридин

Номенклатура. Для гетероциклических соединений существуют достаточно сложные правила номенклатуры, поскольку в названии вещества необходимо отразить размер цикла, характер, число и расположение в нем гетероатомов и положение возможных заместителей. Для простых гетероциклических структур существуют общепризнанные три-

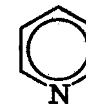


виальные названия, которые мы и будем брать за основу. Нумерацию атомов в цикле начинают с гетероатома и ведут таким образом, чтобы положения заместителей имели наименьшие возможные номера:



3,4-диметилпиридин

ПИРИДИН (C_5H_5N) — шестичленный ароматический гетероцикл с одним атомом азота:



По своему электронному строению пиридин напоминает бензол (пиридин — изоэлектронный аналог бензола). Все атомы углерода и атом азота находятся в состоянии sp^2-гибридизации. Шесть электронов, находящихся на негибридных орбиталях, образуют π-электронную стабильную ароматическую систему. Из трех гибридных орбиталей атома азота две вступают в образование σ-связей C—N, а третья содержит неподеленную пару электронов.

Физические свойства. Бесцветная жидкость с характерным отвратительным запахом, с водой и органическими растворителями смешивается в любых отношениях. $t_{пл} = -42$ °C, $t_{кип} = 115$ °C, $\rho = 0{,}98$ г/см^3.

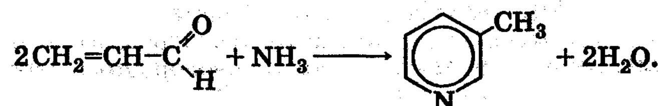
Способы получения. 1. Выделение из каменноугольной смолы — продукта сухой перегонки каменного угля — при помощи кислот.

2. Синтез из синильной кислоты HCN и ацетилена:

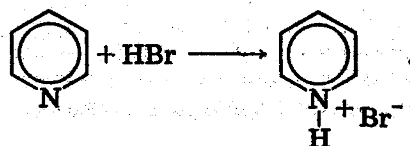


$$2HC{\equiv}CH + HC{\equiv}N \xrightarrow{HgCl_2} C_5H_5N.$$

3. Гомологи пиридина можно получать по реакции альдегидов с аммиаком. Так, из акролеина (пропенового альдегида) можно получить 3-метилпиридин:



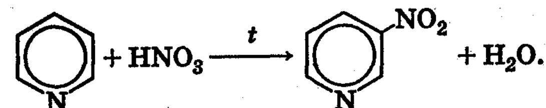
Химические свойства. 1. *Основные свойства.* Пиридин — более слабое основание, чем алифатические амины. При взаимодействии пиридина с сильными кислотами образуются *соли пиридиния:*



пиридин бромид пиридиния

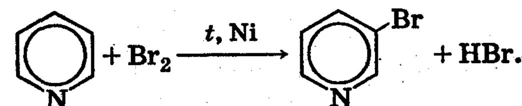
2. *Ароматические свойства.* Пиридин, как ароматическое соединение, способен вступать в реакции электрофильного замещения (S_E). Однако его активность ниже, чем у бензола, из-за большой электроотрицательности атома азота, который оттягивает на себя электронную плотность π-системы. Замещение в молекуле пиридина происходит в *мета*-положение

по отношению к гетероатому, который можно рассматривать как заместитель II рода в кольце. Пиридин *нитруется* при 300 °C с низким выходом:



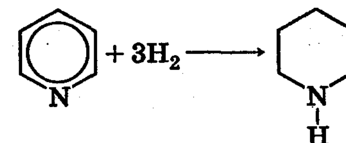
3-нитропиридин

На катализаторе происходит *галогенирование* пиридина:



3-бромпиридин

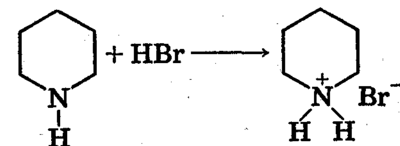
3. При *гидрировании* пиридина образуется насыщенное гетероциклическое соединение *пиперидин:*



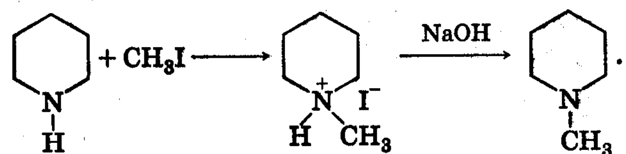
пиперидин

Пиперидин является своеобразным циклическим амином и проявляет все свойства вторичных аминов:

а) основные свойства (образование солей с сильными кислотами):

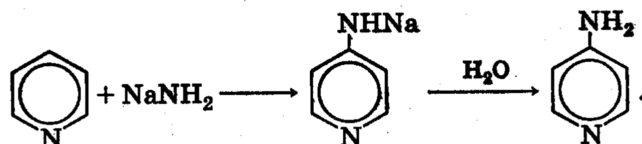


б) алкилирование с образованием третичного амина:



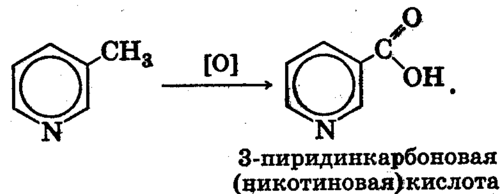
N-метилпиперидин

4. Влияние гетероатома в ароматическом кольце пиридина приводит к тому, что пиридин в отличие от бензола вступает в реакции *нуклеофильного замещения* (S_N), давая смесь *орто-* и *пара-*производных. Так, например, пиридин реагирует с амидом натрия (*реакция Чичибабина*):



п-аминопиридин

5. Пиридин устойчив к действию окислителей, как и бензол. При *окислении* перманганатом калия в кислой среде гомологи пиридина образуют пиридинкарбоновые кислоты:



3-пиридинкарбоновая (никотиновая) кислота

Применение. Пиридин широко используется в качестве растворителя и химического реактива. Кроме того, производные пиридина являются биологически активными веществами, например, амид никотиновой кислоты — витамин PP.

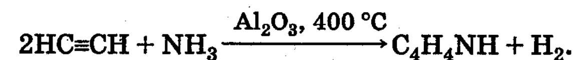
ПИРРОЛ (C_4H_4NH) — пятичленный ароматический гетероцикл с одним атомом азота. Атомы углерода и атом азота находятся в состоянии sp^2-гибридизации. Четыре электрона, находящиеся на негибридных орбиталях атомов углерода, и два электрона на негибридной орбитали атома азота образуют π-электронную ароматическую систему:



Физические свойства. Бесцветная жидкость, слабо растворим в воде, хорошо растворим в органических растворителях. На воздухе быстро окисляется и краснеет. $t_{пл} = -18$ °C, $t_{кип} = 130$ °C, $\rho = 0{,}97$ г/см^3.

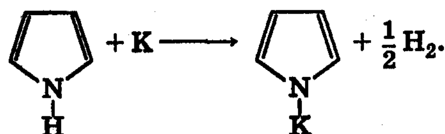
Способ получения. 1. Извлекается из каменноугольной смолы — продукта сухой перегонки каменного угля, а также из костного дегтя.

2. Конденсация ацетилена с аммиаком над катализатором:



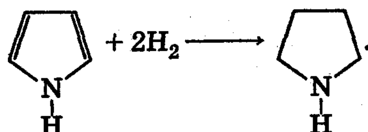
$$2HC{\equiv}CH + NH_3 \xrightarrow{Al_2O_3,\ 400\ °C} C_4H_4NH + H_2.$$

Химические свойства. 1. *Кислотные свойства.* Пиррол проявляет свойства очень слабой кислоты. Он реагирует с калием, образуя пиррол-калий:



пиррол-калий

2. При *гидрировании* пиррола образуется насыщенное гетероциклическое соединение *пирролидин*:

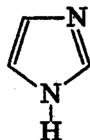


пирролидин

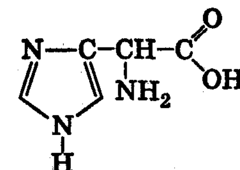
По своему строению пирролидин является циклическим вторичным амином и проявляет свойства вторичных аминов, в частности, свойства сильного основания.

3. Под действием сильных минеральных кислот пиррол полимеризуется, образуя смолу.

ИМИДАЗОЛ — пятичленный ароматический гетероцикл, содержащий два атома азота:



Имидазольный цикл входит в состав аминокислоты гистидина:



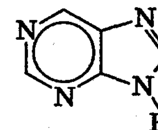
Кроме того, в сочетании с циклом пиримидина имидазольный фрагмент входит в состав сочлененного гетероцикла пурина.

ПИРИМИДИН ($C_4H_4N_2$) — шестичленный ароматический гетероцикл, содержащий два атома азота:



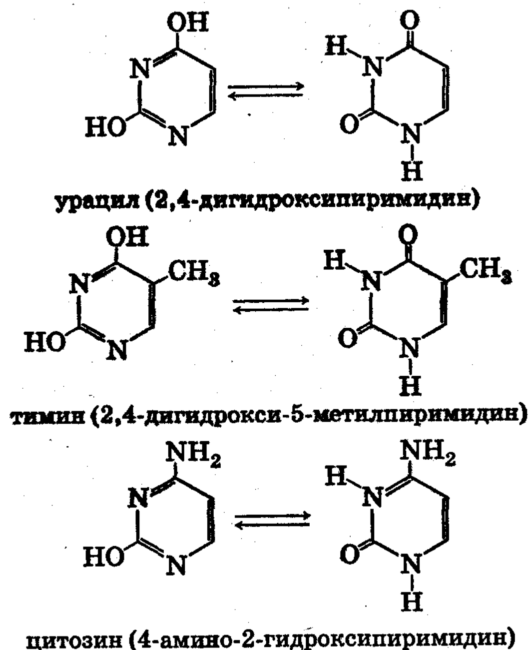
Ароматическая система пиримидина включает в себя 4 электрона негибридных орбиталей атомов углерода и по одному электрону от каждого из атомов азота. Каждый атом азота, таким образом, располагает неподеленной парой электронов, но из-за взаимного влияния гетероатомов пиримидин проявляет свойства очень слабого основания (слабее пиридина). В реакциях электрофильного замещения пиримидин также менее активен по сравнению с пиридином.

ПУРИН — гетероцикл, включающий два сочлененных цикла — пиридиновый и имидазольный:



Ароматическая система пурина включает 10 π-электронов (8 электронов двойных связей и 2 неподеленных электрона атома азота). Пурин проявляет свойства амфотерного соединения. Слабые основные свойства связаны с атомами азота шестичленного цикла (аналогично пиримидину), слабые кислотные свойства связаны с группой NH имидазольного цикла (фрагмент молекулы, напоминающий по своему строению пиррол).

ПИРИМИДИНОВЫЕ ОСНОВАНИЯ — производные пиримидина, входящие в состав нуклеиновых кислот: *урацил, тимин, цитозин*:



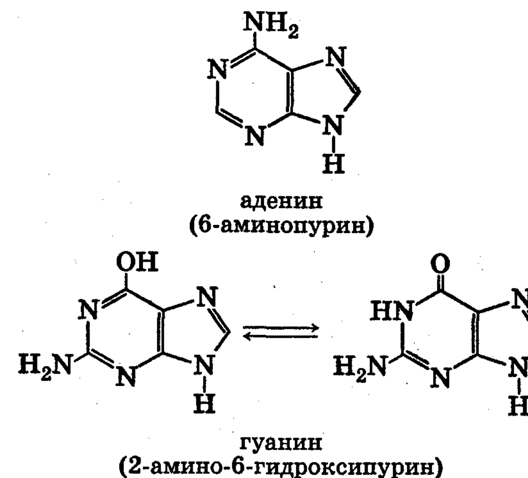
урацил (2,4-дигидроксипиримидин)

тимин (2,4-дигидрокси-5-метилпиримидин)

цитозин (4-амино-2-гидроксипиримидин)

Каждое из этих соединений может существовать в двух формах — ароматической и неароматической NH-форме. Пиримидиновым основаниям в виде индивидуальных веществ свойственна ароматическая форма, а в составе нуклеиновых кислот они присутствуют в NH-форме.

ПУРИНОВЫЕ ОСНОВАНИЯ — производные пурина, входящие в состав нуклеиновых кислот: *аденин* и *гуанин*:

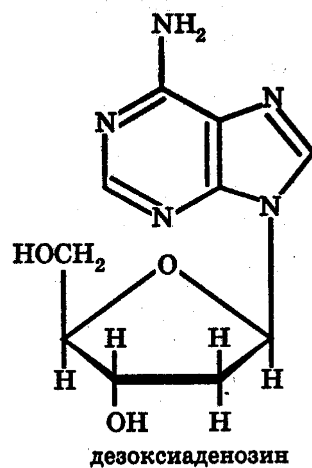


аденин
(6-аминопурин)

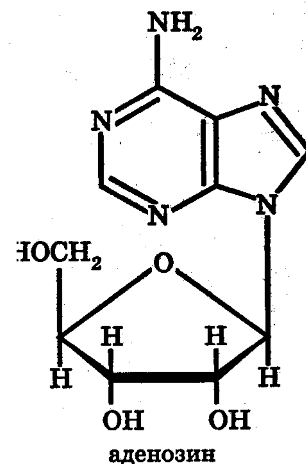
гуанин
(2-амино-6-гидроксипурин)

НУКЛЕОЗИДЫ — природные соединения, молекулы которых состоят из остатка пуринового или пиримидинового основания, связанного с остатком рибозы или дезоксирибозы. Нуклеозиды образуются в результате гидролиза нуклеиновых кислот.

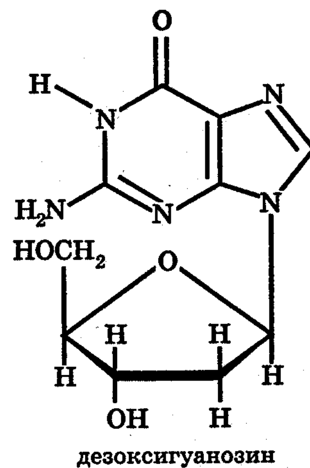
ПУРИНОВЫЕ НУКЛЕОЗИДЫ:



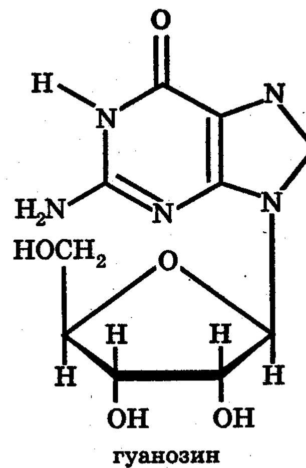
дезоксиаденозин



аденозин

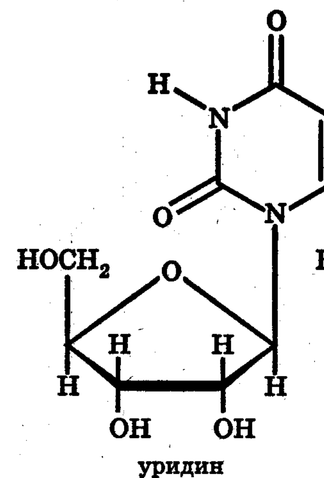


дезоксигуанозин

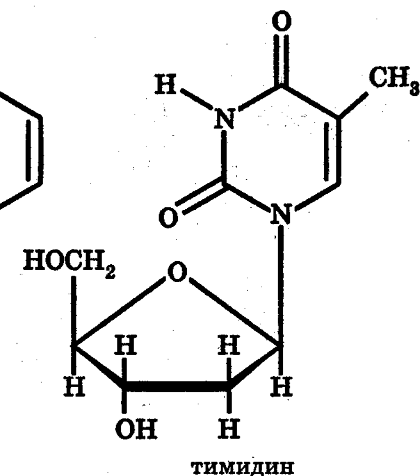


гуанозин

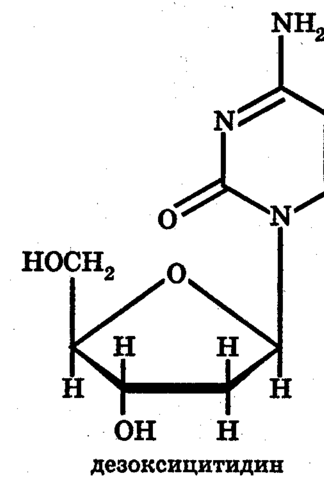
ПИРИМИДИНОВЫЕ НУКЛЕОЗИДЫ:



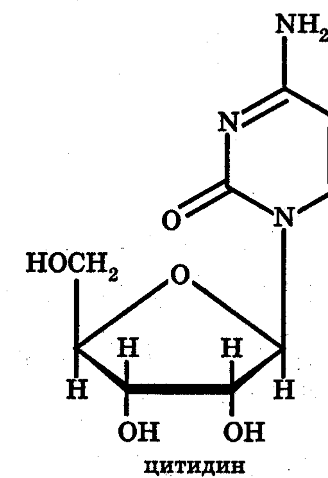
уридин



тимидин



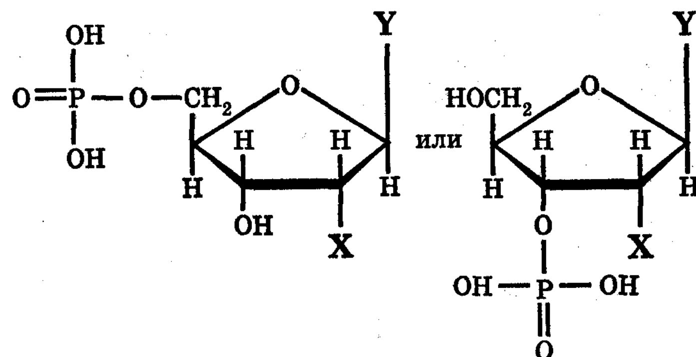
дезоксицитидин



цитидин

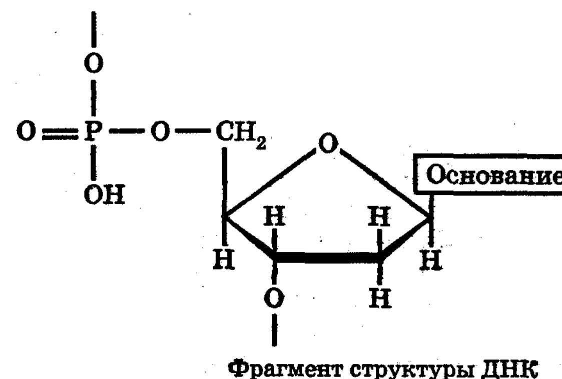
НУКЛЕОТИДЫ — фосфорные эфиры нуклеозидов, в которых остаток фосфорной кислоты связан с атомом углерода моносахарида (третьим или пятым). В зависимости от типа моносахарида различают *рибонуклеотиды* и *дезоксирибонуклеотиды*. В зависимости от типа азотистого основания, входящего в состав нуклеозида, различают *пиримидиновые* и *пуриновые нуклеотиды*.

Общая формула нуклеотидов имеет следующий вид:



Здесь X — это OH для рибонуклеотидов и H для дезоксирибонуклеотидов, а Y — это пуриновое или пиримидиновое азотистое основание.

НУКЛЕИНОВЫЕ КИСЛОТЫ (полинуклеотиды) — природные высокомолекулярные соединения, в состав которых входят пуриновые и пиримидиновые основания, углеводы (рибоза и дезоксирибоза) и фосфорная кислота. Мономерной единицей нуклеиновых кислот являются *нуклеотиды*. В зависимости от типа нуклеотида различают *рибонуклеиновые кислоты* (*РНК*) и *дезоксирибонуклеиновые кислоты* (*ДНК*). В состав молекул ДНК входят основания аденин, гуанин, тимин и цитозин. РНК вместо тимина содержит урацил.



Фрагмент структуры ДНК

БИОЛОГИЧЕСКАЯ РОЛЬ НУКЛЕИНОВЫХ КИСЛОТ: дезоксирибонуклеиновая кислота (ДНК) — хранитель наследственной информации, закодированной в виде последовательности нуклеотидов. Молекулы рибонуклеиновой кислоты (РНК) переносят информацию от ДНК к тем местам клетки, где происходит синтез белка.

Глава 30. УГЛЕВОДЫ

УГЛЕВОДЫ — природные органические соединения, имеющие общую формулу $C_mH_{2n}O_n$ (m, $n \geqslant 3$). Углеводы подразделяют на три группы.

Моносахариды — углеводы, которые не могут гидролизоваться с образованием более простых углеводов. В молекулах моносахаридов содержится от трех до шести атомов углерода. Моносахариды, содержащие шесть атомов углерода в молекуле, называются *гексозы*, содержащие пять атомов углерода — *пентозы*, четыре — *тетрозы*. Наибольшее значение в природе имеют гексозы и пентозы.

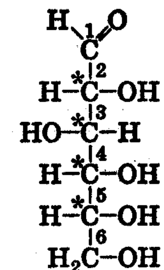
Олигосахариды — продукты конденсации двух или нескольких моносахаридов. Важнейшими из дисахаридов являются сахароза, лактоза, мальтоза и целлобиоза.

Полисахариды — это природные высокомолекулярные вещества, образованные большим числом молекул моносахаридов. Важнейшими представителями этой группы являются крахмал и целлюлоза (клетчатка).

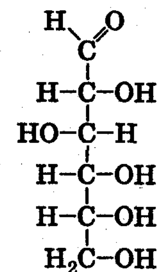
ГЛЮКОЗА ($C_6H_{12}O_6$) — одна из изомерных гексоз.

Молекулы глюкозы могут существовать в линейной и циклических формах. В линейной форме глюкоза представляет собой альдегидоспирт с пятью гидроксильными группами (альдогексозу):

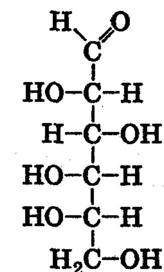




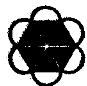
В молекуле глюкозы есть четыре асимметрических центра — атомы углерода 2, 3, 4 и 5. Поэтому такая структура может существовать в шестнадцати (2^4) изомерных формах. Действительно, кроме глюкозы, существуют еще семь альдогексоз, отличающихся расположением гидроксильных групп у 2, 3, 4 и 5-го углеродных атомов (аллоза, альтроза, манноза, гулоза, идоза, галактоза и талоза). Кроме того, каждый изомер может существовать в виде двух зеркальных отображений, называемых *D*- и *L-формами*. В природных соединениях присутствует только *D*-изомер глюкозы.



D-глюкоза

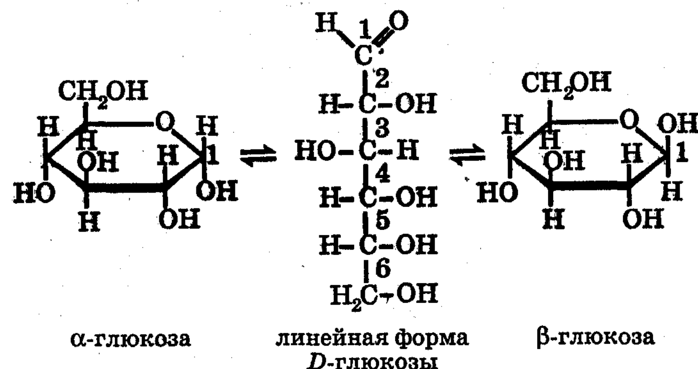


L-глюкоза



В твердом состоянии глюкоза имеет не линейную, а циклическую структуру. Замыкание молекулы в цикл происходит благодаря образованию внутримолекулярного полуацеталя с гидроксильной группой при пятом атоме углерода. Такая форма моносахаридов — шестичленный цикл, состоящий из пяти атомов углерода и одного атома кислорода, — называется *пиранозной формой.*

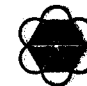
В водном растворе наблюдается равновесие между линейной и двумя возможными пиранозными циклическими формами, отличающимися положением группы –OH у первого атома углерода:



α-глюкоза — линейная форма *D*-глюкозы — β-глюкоза

В циклической молекуле глюкозы гидроксильная группа, присоединенная к первому атому углерода, обладает особыми свойствами, она легко вступает в реакции. Этот гидроксил называется *гликозидным,* а соответствующие производные глюкозы — *гликозидами.*

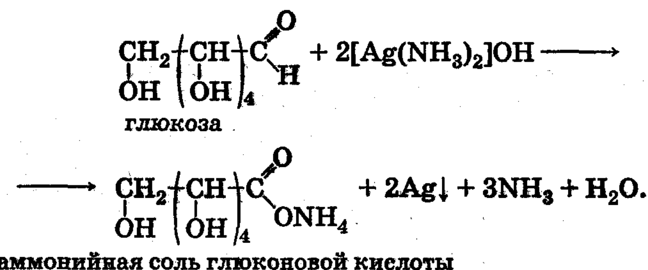
Физические свойства. Глюкоза — белое кристаллическое вещество, обладающее сладким вкусом, хорошо растворимое в воде. Кристаллы глюкозы образованы циклическими молекулами.



Природные источники. Глюкоза — наиболее распространенный моносахарид. Ее называют *виноградным сахаром,* так как она находится в виноградном соке, содержится она и в других сладких плодах, а также в меде. Некоторое количество глюкозы постоянно находится в крови человека и животных. В связанном виде она входит в состав дисахаридов и полисахаридов — крахмала и целлюлозы. В растениях многие биологически активные вещества — пигменты, ароматические вещества, стероиды — находятся в виде гликозидов (например, так называемые сердечные гликозиды).

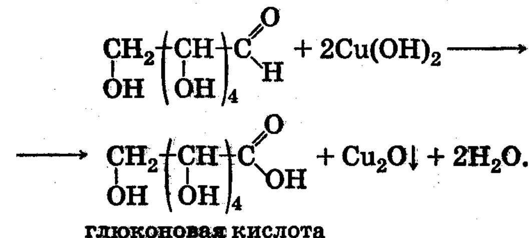
Химические свойства. 1. Глюкоза обладает некоторыми свойствами, характерными для альдегидов:

а) Реакция «серебряного зеркала»:



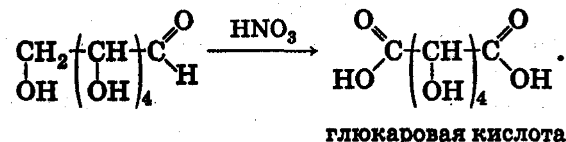
аммонийная соль глюконовой кислоты

б) Реакция с гидроксидом меди (II) при нагревании:



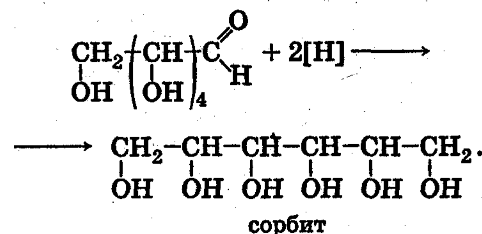
глюконовая кислота

в) Азотная кислота окисляет глюкозу глубже, с образованием *глюкаровой кислоты*:



глюкаровая кислота

г) Восстановление в шестиатомный спирт *сорбит*:



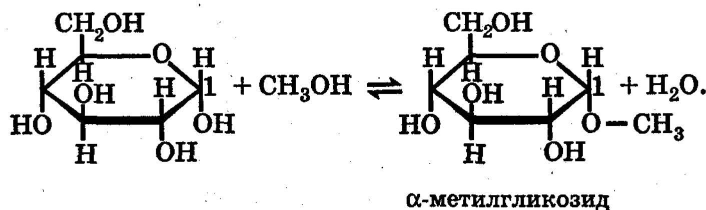
сорбит

д) Глюкоза не вступает в некоторые реакции альдегидов, например в реакцию с $NaHSO_3$.

2. Реакции гидроксильных групп глюкозы:

а) Глюкоза дает синее окрашивание с гидроксидом меди (II) (качественная реакция на многоатомные спирты).

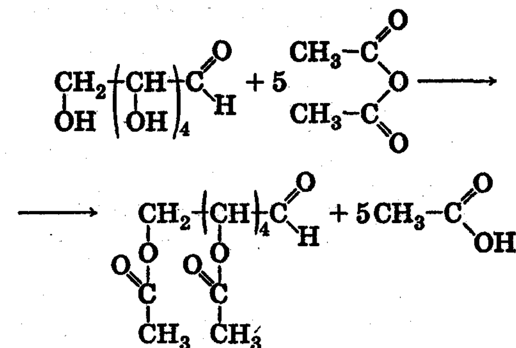
б) Образование *простых эфиров*. При действии метилового спирта атом водорода гликозидного гидроксила замещается на группу $-CH_3$:



α-метилгликозид

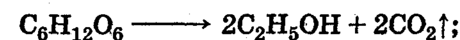
Простой эфир, в котором прореагировали все пять гидроксильных групп, можно получить, подействовав на глюкозу иодметаном CH_3I.

в) Образование *сложных эфиров*. Под действием уксусного ангидрида пять групп $-OH$ в молекуле глюкозы замещаются на пять ацетильных групп:



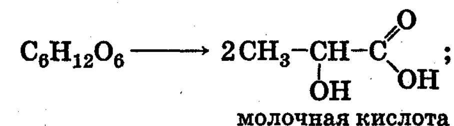
3. *Брожение* — процесс расщепления молекул глюкозы под действием различных микроорганизмов:

а) спиртовое брожение:



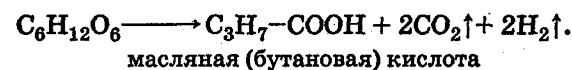
$$C_6H_{12}O_6 \longrightarrow 2C_2H_5OH + 2CO_2\uparrow;$$

б) молочнокислое брожение:



молочная кислота

в) маслянокислое брожение:

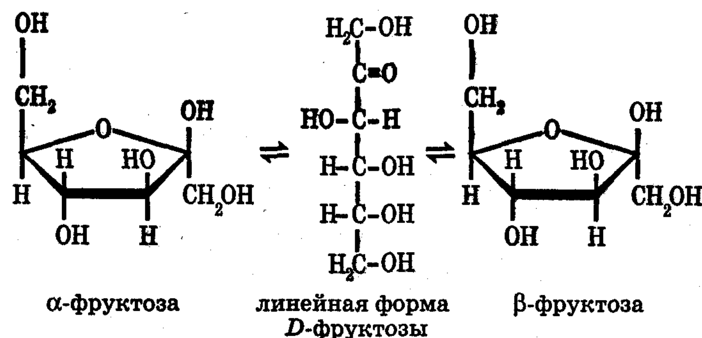


$$C_6H_{12}O_6 \longrightarrow C_3H_7{-}COOH + 2CO_2\uparrow + 2H_2\uparrow.$$

масляная (бутановая) кислота

Применение. Глюкоза является ценным питательным продуктом, ее широко применяют в кондитерской промышленности. В медицине ее используют в качестве укрепляющего лечебного средства. Продукт восстановления глюкозы — сорбит широко используется в диетическом питании, а также является исходным веществом в синтезе витамина С.

ФРУКТОЗА ($C_6H_{12}O_6$) — гексоза, кетоноспирт (кетогексоза), изомер глюкозы. Как и другие гексозы, фруктоза может существовать в виде двух стереоизомеров (*D*- и *L*-фруктоза). Фруктозе также свойственна циклическая форма, но в отличие от глюкозы она существует в виде пятичленного цикла (*фуранозного*).

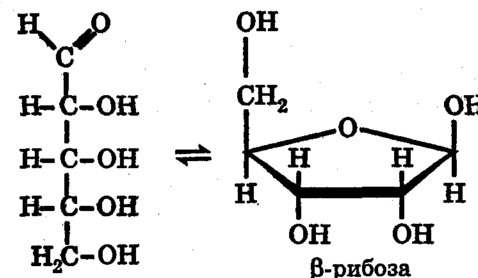


α-фруктоза   линейная форма *D*-фруктозы   β-фруктоза

Физические свойства. Белое кристаллическое вещество со сладким вкусом, хорошо растворимое в воде.

Химические свойства. Фруктоза вступает во все реакции многоатомных спиртов, но, в отличие от глюкозы не являясь альдегидом, не реагирует с аммиачным раствором оксида серебра.

РИБОЗА ($C_5H_{10}O_5$) — пентоза, альдегидоспирт. Рибозе свойственна циклическая фуранозная форма:



β-рибоза

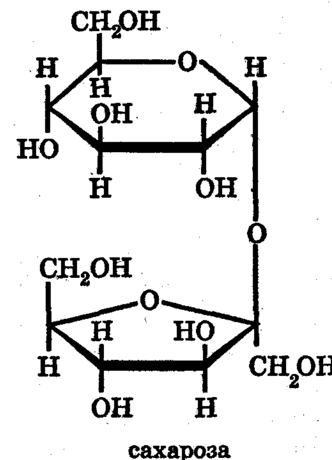
Физические свойства. Белое кристаллическое вещество сладкого вкуса, хорошо растворимое в воде.

Химические свойства. Поскольку рибоза является альдегидом, ее свойства аналогичны свойствам глюкозы.

САХАРОЗА ($C_{12}H_{22}O_{11}$) (свекольный, или тростниковый сахар) — дисахарид, образованный остатками α-глюкозы и β-фруктозы.

Остаток α-глюкозы в пиранозной форме соединен с остатком фуранозной β-фруктозы. Эта связь называется *гликозидной*.

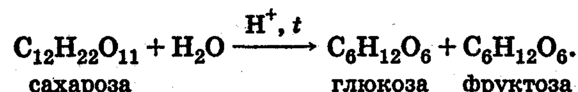
Физические свойства. Белое кристаллическое вещество, сладкое на вкус, хорошо растворимое в воде. Из раствора сахарозу



сахароза

выделить в виде кристаллов достаточно сложно, так как при упаривании образуется вязкий густой раствор — *сироп*.

Химические свойства. 1. Гидролиз сахарозы в кислой среде приводит к разрушению гликозидной связи и образованию свободных глюкозы и фруктозы.



$$\underset{\text{сахароза}}{C_{12}H_{22}O_{11}} + H_2O \xrightarrow{H^+,\ t} \underset{\text{глюкоза}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{фруктоза}}{C_6H_{12}O_6}.$$

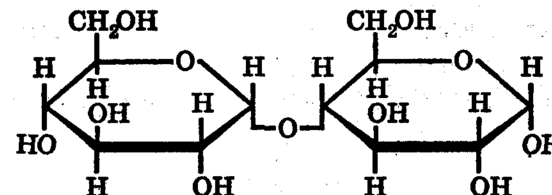
2. Сахароза реагирует с гидроксидом кальция с образованием нерастворимого в воде вещества — *сахарата кальция*.

3. Будучи многоатомным спиртом, сахароза образует ярко-синее комплексное соединение — сахарат меди (II) при добавлении к ее раствору медного купороса (пентагидрата сульфата меди (II)).

4. Сахароза не реагирует с аммиачным раствором оксида серебра, поскольку ее молекула не имеет свободных альдегидных групп. Поэтому ее называют *невосстанавливающим дисахаридом*.

5. При нагревании сахарозы выше 190 °С она начинает частично разлагаться с образованием *карамели* — бурой вязкой массы, которая при застывании превращается в твердое вещество. В составе карамельной массы есть свободные глюкоза и фруктоза, продукты их разложения, а также продукты конденсации (например, карамелен $C_{36}H_{50}O_{25}$), которые и придают карамели коричневый цвет.

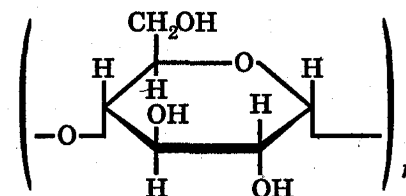
МАЛЬТОЗА ($C_{12}H_{22}O_{11}$) (солодовый сахар) — дисахарид, образованный двумя остатками α-глюкозы:



Химические свойства. Они аналогичны свойствам глюкозы.

Мальтоза реагирует с аммиачным раствором оксида серебра, поэтому ее называют *восстанавливающим дисахаридом*.

КРАХМАЛ $(C_6H_{10}O_5)_n$ — природный полимер. Его молекулы состоят из линейных и разветвленных цепей, содержащих остатки α-глюкозы. Фрагмент линейной структуры крахмала:

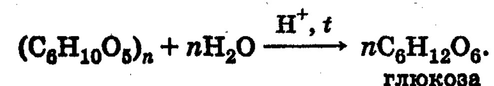


Физические свойства. Белый порошок, нерастворимый в холодной воде. Он образован зернами диаметром в несколько микрометров. В горячей воде он постепенно набухает, при нагревании образует вязкий раствор. Охлаждение этого раствора приводит к

образованию студенистого коллоидного раствора — *клейстера*. Крахмал не является индивидуальным высокомолекулярным веществом, а представляет собой смесь двух полимеров — *амилозы* (20%) и *амилопектина* (80%).

Амилоза — кристаллическое вещество, при растворении она не образует клейстера. По своему строению амилоза — линейный полимер. Амилопектин имеет разветвленную структуру, его макромолекулы скручены в клубки. Именно амилопектин придает крахмальному клейстеру студенистую консистенцию. Макромолекулы амилозы и амилопектина содержат до 6000 звеньев глюкозы.

Химические свойства. 1. Гидролиз крахмала приводит к образованию глюкозы:



$$(C_6H_{10}O_5)_n + nH_2O \xrightarrow{H^+,\ t} \underset{\text{глюкоза}}{nC_6H_{12}O_6}.$$

Процесс гидролиза крахмала протекает ступенчато. Сначала макромолекулы разрываются в нескольких местах и образуются *декстрины* — цепочки из нескольких десятков звеньев глюкозы, затем декстрины распадаются до дисахарида *мальтозы*. На последнем этапе мальтоза гидролизуется с образованием глюкозы.

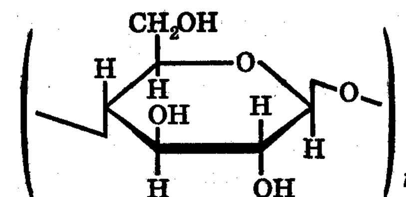
2. Крахмал дает интенсивное синее окрашивание с иодом — это качественная реакция на крахмал и на иод (*«иод-крахмальная реакция»*).

3. Крахмал не вступает в реакцию «серебряного зеркала».

Применение. Ценный продукт питания; крахмалсодержащее сырье используется для производства этанола.

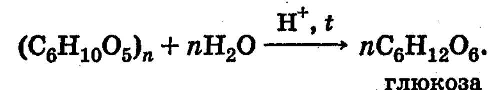
ЦЕЛЛЮЛОЗА (клетчатка) $(C_6H_{10}O_5)_n$ — природный полимер.

Строение. Молекулы состоят из линейных цепей, содержащих остатки β-глюкозы. В макромолекуле целлюлозы насчитывается до 3000 остатков глюкозы. Фрагмент линейной структуры целлюлозы:



Физические свойства. В чистом виде целлюлоза — белый порошок, нерастворимый в воде, не образующий при нагревании клейстер. Целлюлоза не растворяется в воде, поскольку составляющие ее макромолекулы вытянуты параллельно друг другу, образуя волокна. Внутри каждого волокна макромолекулы связаны множеством водородных связей за счет взаимодействия гидроксильных групп.

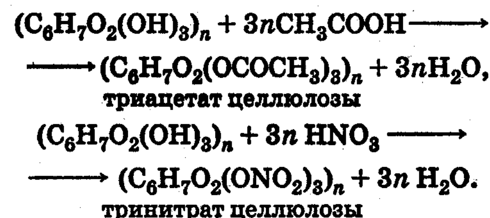
Химические свойства. 1. Целлюлоза труднее подвергается гидролизу, чем крахмал:



$$(C_6H_{10}O_5)_n + nH_2O \xrightarrow{H^+,\ t} \underset{\text{глюкоза}}{nC_6H_{12}O_6}.$$

Процесс гидролиза целлюлозы протекает с образованием дисахарида целлобиозы, который в свою очередь распадается до глюкозы.

2. Образование сложных эфиров с азотной и уксусной кислотой:



$$(C_6H_7O_2(OH)_3)_n + 3nCH_3COOH \longrightarrow$$

$$\longrightarrow (C_6H_7O_2(OCOCH_3)_3)_n + 3nH_2O,$$

триацетат целлюлозы

$$(C_6H_7O_2(OH)_3)_n + 3n\,HNO_3 \longrightarrow$$

$$\longrightarrow (C_6H_7O_2(ONO_2)_3)_n + 3n\,H_2O.$$

тринитрат целлюлозы

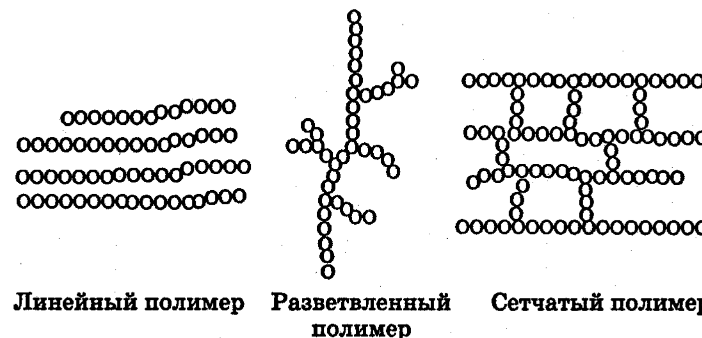
3. Целлюлоза не дает реакции «серебряного зеркала».

Применение. **Целлюлозу извлекают из древесины. Большие количества ее расходуются на производство бумаги. Кроме того, целлюлозу перерабатывают химически. Действием нитрующей смеси получают нитроцеллюлозу — основу бездымных порохов. Целлюлозу используют для производства искусственных волокон — ацетатного шелка и вискозы (см. полимеры).**

Глава 31. ПОЛИМЕРЫ

ПОЛИМЕРЫ, ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ — соединения, молекулы которых образованы путем последовательного соединения молекул низкомолекулярного вещества. Молекулы полимеров имеют гигантскую длину и молекулярную массу, поэтому их часто называют *макромолекулами*. Изменяя условия синтеза, химики могут варьировать длину макромолекул и, соответственно, их вес.

Большое влияние на свойства полимерного материала оказывает структура полимерных цепей.



Линейный полимер — Разветвленный полимер — Сетчатый полимер

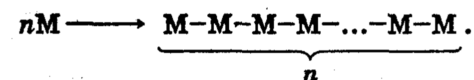
Макромолекулы *линейных полимеров* не имеют разветвлений, поэтому они способны плотно упаковываться при затвердевании вещества. Материалы с такой структурой отличаются высокой плотностью, высокой температурой плавления, прочностью на разрыв. Эти полимеры могут плавиться, растворяться в различных растворителях, из них можно изготавливать тонкие пленки и волокна. Примером полимеров этого типа может служить полиэтилен низкого давления.

Основные цепи макромолекул *разветвленных полимеров* имеют короткие боковые ответвления, поэтому при затвердевании вещества молекулы упаковываются более разреженно, хаотически. Полимерные материалы такого типа обладают меньшей плотностью и прочностью на разрыв. Температуры плавления у них тоже ниже. Примером полимеров этого типа может служить полиэтилен высокого давления.

Сетчатые (или *сшитые*) *полимеры* по своим физическим свойствам — твердые, хрупкие вещества. Они не способны плавиться без разложения, растворяться и образовывать волокна. Примером такого полимера может служить фенолоформальдегидная смола. Иногда сшивку полимерных цепей производят специально, чтобы добиться нужных свойств материала, примером этого может служить вулканизация каучука.

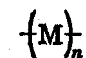
МОНОМЕР — низкомолекулярное вещество, молекулы которого, последовательно вступая в реакцию полимеризации, образуют макромолекулы. Мономеры способны полимеризоваться благодаря кратным

связям (алкены, алкадиены и их производные) или же благодаря раскрытию циклов (капролактам):



$$n\text{M} \longrightarrow \underbrace{\text{M–M–M–M–...–M–M}}_{n}.$$

Обычно структуру полимера изображают следующим образом:



$$\text{–[M]–}_n$$

В этой записи –М– обозначает *структурное звено* полимера, а число n называется *степенью полимеризации*. Мономеры очень сильно различаются по способности полимеризоваться. К примеру, стирол самопроизвольно полимеризуется на воздухе, а для полимеризации этилена необходимо создать специальные условия — температуру, повышенное давление, или же применить специальный катализатор.

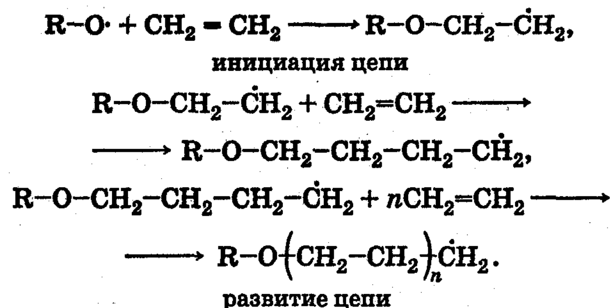
СТЕПЕНЬ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ — число повторяющихся мономерных звеньев в полимерной цепи. Это число для разных типов полимеров может изменяться от нескольких сотен до десятков тысяч. Отличительной особенностью полимерных веществ является то, что разные молекулы одного и того же вещества в одном и том же образце могут иметь разную длину и, соответственно, молекулярную массу. Поэтому имеет смысл говорить о *среднем значении* степени полимеризации и молекулярной массы данного полимера.

РЕГУЛЯРНОЕ СТРОЕНИЕ ПОЛИМЕРА означает, что в процессе полимеризации несимметричные мономерные звенья соединились таким образом, что

каждое последующее звено воспроизводит положение предыдущего, либо положение мономерных звеньев чередуется упорядоченным образом.

ПРИРОДНЫЕ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ВЕЩЕСТВА — синтезируемые живыми организмами соединения с большой массой, состоящие из большого числа повторяющихся звеньев. К природным полимерам относятся, например, полисахариды, полипептиды (белки) и полинуклеотиды.

РЕАКЦИЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ — реакция образования высокомолекулярного соединения (полимера) путем последовательного присоединения молекул низкомолекулярного исходного вещества — мономера. Отличительным признаком реакции полимеризации является то, что при присоединении молекул мономера не происходит отщепления молекул какого-либо вещества. Полимеризация происходит в результате присоединения по кратным связям в молекулах мономера или благодаря раскрытию циклов. В зависимости от механизма протекания реакции различают радикальную и ионную полимеризации. *Радикальная полимеризация* протекает в присутствии специальных веществ — инициаторов полимеризации. Эти вещества при нагревании или при облучении способны распадаться с образованием свободных радикалов. Радикалы присоединяются к молекуле мономера, образуя новый, растущий радикал, к концу которого происходит последовательное присоединение все новых молекул мономера. Обычно инициаторами полимеризации служат органические перекиси — вещества типа R–O–O–R′, легко распадающиеся на радикалы R–O·:



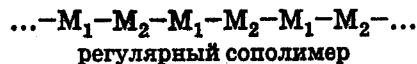
Обрыв цепи может произойти при соединении (рекомбинации) двух полимерных радикалов, или же при соединении радикала с неактивной молекулой.

Первая стадия *ионной полимеризации* — образование иона из мономерной молекулы. Полимеризация в таком случае может быть катионной или анионной в зависимости от того, какой ион образуется и начинает расти.

Катионную полимеризацию проводят в кислой среде в присутствии катализаторов — хлоридов бора или алюминия (кислот Льюиса). Процесс полимеризации начинается с присоединения протона к молекуле мономера с образованием карбокатиона. К реакции полимеризации такого типа больше склонны мономеры с электронодонорными заместителями в молекуле.

Катализаторами *анионной* полимеризации являются щелочные металлы, амиды металлов и металлоорганические соединения. Анионная полимеризация протекает легко только для мономеров, имеющих электроноакцепторные заместители.

СОПОЛИМЕРЫ — высокомолекулярные вещества, молекулы которых содержат два или более типов мономерных звеньев. В зависимости от способа чередования звеньев сополимеры могут быть *регулярного* и *нерегулярного* строения:



$$...-M_1-M_2-M_1-M_2-M_1-M_2-...$$

регулярный сополимер



$$...-M_1-M_2-M_2-M_2-M_1-M_2-M_1-...$$

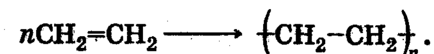
нерегулярный сополимер

ПЛАСТМАССЫ (ПЛАСТИЧЕСКИЕ МАССЫ) — полимерные материалы, способные размягчаться при нагревании, что позволяет формовать из них изделия литьем, прессованием, выдавливанием. После охлаждения пластмассы сохраняют приобретенную форму. Пластмассы обладают свойствами, которые делают их ценнейшими конструкционными материалами, — они легкие, по прочности некоторые из них не уступают металлам. К тому же пластмассы отличаются устойчивостью к действию химически агрессивных сред, являются прекрасными изоляторами.

ТЕРМОПЛАСТИЧНЫЕ ПЛАСТМАССЫ — синтетические высокомолекулярные соединения, способные подвергаться многократному размягчению при нагревании и восстанавливающие свои свойства после охлаждения. К этому типу относятся полимеры с линейной или разветвленной структурой, поскольку у них отсутствуют прочные связи между макромолекулами. Примерами пластмасс такого типа являются полиэтилен и полистирол.

ТЕРМОРЕАКТИВНЫЕ ПЛАСТМАССЫ — синтетические высокомолекулярные соединения, размягчающиеся при нагревании с потерей пластичности. После нагревания они становятся твердыми, и их нельзя подвергнуть последующей переплавке. Это связано с сетчатой трехмерной структурой этих полимеров. Примером является фенолоформальдегидная смола.

ПОЛИЭТИЛЕН — полимер, получаемый полимеризацией этилена:



$$nCH_2{=}CH_2 \longrightarrow (-CH_2-CH_2-)_n.$$

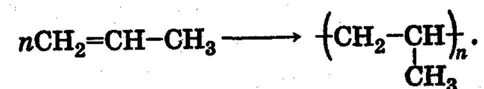
Радикальную полимеризацию этилена проводят при высоком давлении (120—150 МПа) и при 300 °С. В качестве инициатора радикальной реакции используют кислород. Таким способом получают *полиэтилен высокого давления* со степенью полимеризации примерно 50 000. Полученный полимер имеет разветвленную структуру и низкую плотность.

Если полимеризация проводится путем пропускания этилена через инертный растворитель, содержащий суспензию катализатора — $TiCl_4$ и $Al(C_2H_5)_3$, то процесс протекает при температуре 60 °С и под давлением порядка 500 кПа. В этих условиях получают полиэтилен строго линейной структуры со степенью полимеризации до 300 000. Полученный полимер (*полиэтилен низкого давления*) обладает большей плотностью, большей прочностью и растяжимостью.

Полиэтилен — прозрачный материал, обладающий высокой химической стойкостью. Он термопластичен (температура размягчения 100—130 °С), плохо

проводит тепло, является хорошим изолятором. Из полиэтилена изготавливают различные упаковочные емкости и контейнеры, электроизоляцию, шланги. В быту — это пластиковая посуда, полиэтиленовые пакеты и пленка.

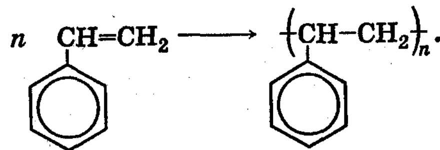
ПОЛИПРОПИЛЕН — полимер, получаемый полимеризацией пропилена:



$$nCH_2{=}CH{-}CH_3 \longrightarrow \left(CH_2{-}\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}\right)_n.$$

Полипропилен регулярного строения получают ионной полимеризацией в присутствии алюминийорганического катализатора. У этой пластмассы очень высокая температура размягчения, примерно 170 °C, и она превосходит полиэтилен по прочности. Из полипропилена изготавливают трубы, химическую аппаратуру. В частности, полипропилен используется для получения прочного синтетического волокна. Полипропиленовое волокно идет на изготовление рыболовных снастей, канатов.

ПОЛИСТИРОЛ — полимер, получаемый полимеризацией стирола (винилбензола):

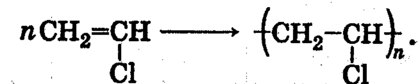


Если проводить полимеризацию стирола по радикальному механизму, то получается полимер нерегу-

лярного строения, не способный кристаллизоваться. Такой полистирол растворяется в органических растворителях, размягчается при нагревании. Однако стереорегулярный полистирол, в котором фенильные группы расположены по одну сторону от полимерной цепи, обладает ценными свойствами. Пространственное строение оказывает существенное влияние на свойства полимера — температура размягчения нерегулярного полимера 85 °C, а регулярного 230 °C.

Полистирол является дешевым полимером, он прозрачен, его легко обрабатывать, поэтому он широко применяется для изготовления облицовочных плит, посуды, игрушек. Из полистирола изготовляются некоторые виды органического стекла. Недостатком полистирола является непрочность и хрупкость. Более ценными свойствами обладают сополимеры стирола с другими мономерами. Так, при сополимеризации бутадиена со стиролом получают бутадиенстирольный каучук.

ПОЛИВИНИЛХЛОРИД. При радикальной полимеризации винилхлорида (хлорэтилена) получают поливинилхлорид (ПВХ) регулярного строения:

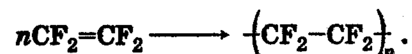


$$nCH_2{=}\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{CH}} \longrightarrow \left(CH_2{-}\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{CH}}\right)_n.$$

По масштабам выработки этот полимер стоит на втором месте после полиэтилена. Молекулярная масса ПВХ составляет 300—400 тыс. При обычной температуре чистый ПВХ — твердый и хрупкий материал, однако его можно сделать мягким, введя в его состав специальное вещество, так называемый пластифика-

тор — труднолетучий растворитель. Из ПВХ изготавливают электроизоляцию, пленки, искусственную кожу, формуют под давлением различные изделия, например паркетные плитки. Твердый непластифицированный ПВХ заменяет сталь при изготовлении химической аппаратуры, труб. Из ПВХ можно изготавливать и волокна для прочных тканей, из которых делают защитную спецодежду.

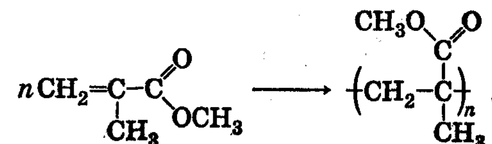
ФТОРОПЛАСТЫ — фторсодержащие полимеры. Наиболее известным представителем этого семейства пластмасс является политетрафторэтилен (*тефлон*), который получают радикальной полимеризацией тетрафторэтилена:



$$nCF_2{=}CF_2 \longrightarrow {-}\!\!(CF_2{-}CF_2)\!\!{-}_n .$$

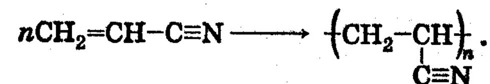
Фторопласты выдерживают высокие температуры (тефлон размягчается при 327 °C, а разлагаться начинает при 425 °C). Они отличаются химической инертностью: на них не действуют окислители, водные растворы щелочей, сильные кислоты; они не растворяются в обычных органических растворителях. Они являются отличными изоляторами и уплотняющими материалами. Кроме того, поверхности деталей, изготовленных из фторопластов, могут работать без смазок, не истираясь — у них очень слабые адгезионные свойства. Тефлон применяют для изготовления негорючей электроизоляции, химической аппаратуры и посуды для работы с агрессивными веществами, а также для создания противопригарных покрытий на кухонной посуде и утюгах.

ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТ — прозрачная пластмасса, получаемая радикальной полимеризацией непредельного соединения, метилового эфира метакриловой кислоты:



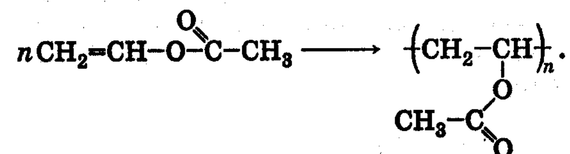
Полиметилметакрилат — одна из самых жестких и термостойких пластмасс, его можно подвергать механической обработке на токарном станке, температура размягчения составляет 110 °C, а разлагается он при температурах свыше 300 °C. Эта пластмасса легко поддается формовке, из нее изготавливают листы оргстекла (плексиглас), специальное безосколочное стекло «триплекс». Органическое стекло гораздо легче и прочнее силикатного, хотя и уступает ему в твердости.

ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛ — полимер, получаемый полимеризацией акрилонитрила (нитрила акриловой кислоты):



Из этого полимера изготавливают прочное синтетическое волокно, устойчивое к действию света. Его используют для изготовления парусов и тентов. Из полиакрилонитрила производят волокно *нитрон* — искусственную шерсть.

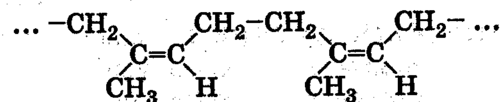
ПОЛИВИНИЛАЦЕТАТ — полимер, получаемый полимеризацией сложного эфира винилового спирта и уксусной кислоты — винилацетата:



Молекулярная масса этого полимера — от 0,5 до 1,6 млн, он растворим в спирте, в сложных эфирах, нерастворим в воде, в углеводородах. Этот полимер образует основу синтетических клеящих составов, применяемых в промышленности и в быту (клей ПВА). Гидролизом поливинилацетата получают поливиниловый спирт — основу водорастворимых клеев (виниловый клей).

КАУЧУКИ — продукты полимеризации сопряженных алкадиенов и их производных. Отличительной особенностью каучуков является их *эластичность*, т. е. способность восстанавливать свою форму после растяжения.

НАТУРАЛЬНЫЙ КАУЧУК получают из млечного сока некоторых тропических деревьев (например, бразильской гевеи). Сок растений-каучуконосов, представляющий собой водную эмульсию, называется *латекс*. По своему строению натуральный каучук — это линейный полимер изопрена, имеющий строго регулярное строение 1,4-полиизопрена с *цис*-конфигурацией полимерной цепи:



Молекулярная масса натурального каучука — от 100 тыс. до 3 млн. Он обладает уникальными техническими свойствами: текучестью, клейкостью, прочностью. Он непроницаем для воды и газов, устойчив к истиранию. Недостатком природного каучука является то, что при низких температурах он становится хрупким, а при повышенных — размягчается, становится липким. Устранить эти недостатки помогает процесс вулканизации каучука.

Интересно, что в природе встречается и каучук, построенный из *транс*-изопреновых звеньев. Это *гуттаперча*, материал, совершенно не обладающий эластичностью и при комнатной температуре становящийся твердым и хрупким.

ВУЛКАНИЗАЦИЯ КАУЧУКА. Нагревание каучука с серой позволяет скрепить линейные полиизопреновые макромолекулы между собой при помощи дисульфидных мостиков. Сшивание макромолекул не позволяет каучуку размягчаться при нагревании и кристаллизоваться при охлаждении. С другой стороны, сшитая структура не мешает каучуку проявлять эластичность. Полученный в результате вулканизации материал называется *резиной*.

При добавлении во время вулканизации в каучук большого количества серы (до 30%) образуется твердый жесткий материал — *эбонит*. Его используют в качестве изолирующего материала.

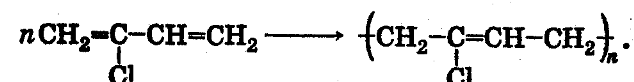
СИНТЕТИЧЕСКИЕ КАУЧУКИ — полимерные материалы, получаемые полимеризацией сопряженных алкадиенов (в основном используются производные

бутадиена с различными заместителями в молекуле). Производство натурального каучука не удовлетворяет современную потребность промышленности в резине, поэтому разработаны методы производства синтетических каучуков из доступных и дешевых мономеров. Большое распространение получили каучуки, являющиеся сополимерами бутадиена со стиролом или акрилонитрилом. Синтетический каучук используется прежде всего в производстве шин для различных видов транспорта, а также в производстве резинотехнических изделий (резиновые уплотнения, ленты, обувь). Используется он также для производства клеев, например, клей «Бустилат» является эмульсией бутадиен-стирольного каучука в воде.

БУТАДИЕНОВЫЙ СИНТЕТИЧЕСКИЙ КАУЧУК — продукт полимеризации бутадиена-1,3. Бутадиеновый каучук был первым промышленным синтетическим каучуком. Способ его получения был разработан С.В. Лебедевым в начале 30-х годов XX века. Под действием металлического натрия полимеризация бутадиена протекает в основном по схеме 1,4-присоединения. Однако 1,2-присоединение также возможно, и это приводит к образованию разветвленных макромолекул, что снижает качество полимера. Кроме того, получаемый радикальной полимеризацией каучук имеет нерегулярное строение — в его цепи присутствуют и *цис*-, и *транс*-звенья.

В настоящее время разработана технология получения синтетического бутадиенового каучука с линейной стереорегулярной структурой с использованием алюминийорганических катализаторов.

ХЛОРОПРЕНОВЫЙ СИНТЕТИЧЕСКИЙ КАУЧУК — продукт полимеризации хлоропрена (2-хлорбутадиена-1,3):

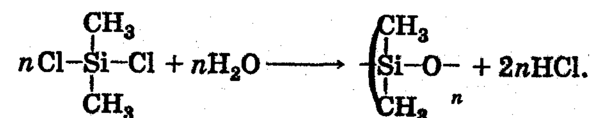


$$n\,CH_2{=}\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{C}}{-}CH{=}CH_2 \longrightarrow \left(CH_2{-}\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{C}}{=}CH{-}CH_2\right)_n.$$

Наиболее ценное качество этого каучука — стойкость к маслам и нефтепродуктам (обычный каучук в них набухает и теряет прочность, может даже раствориться). Из него делают шланги для перекачки нефти и масел. Кроме того, этот каучук негорюч и устойчив к химически агрессивным средам, из него изготавливают сосуды для хранения коррозионных химических веществ. В особенности широко этот каучук используется в тех случаях, когда нужна высокая устойчивость к действию озона.

БУТАДИЕН-СТИРОЛЬНЫЙ СИНТЕТИЧЕСКИЙ КАУЧУК — продукт радикальной сополимеризации бутадиена и стирола. Свойства получаемого полимера зависят от его состава. Обычно мономеры вводятся в реакцию в соотношении 3 : 1. Бутадиен-стирольный каучук подвергают вулканизации и получают резину, отличающуюся износостойкостью. Шины, изготовленные из нее, демонстрируют хорошую сцепляемость с дорожным покрытием.

СИЛИКОНОВЫЕ КАУЧУКИ — кремнийорганические полимеры, получаемые поликонденсацией диалкилдихлорсиланов в присутствии воды:



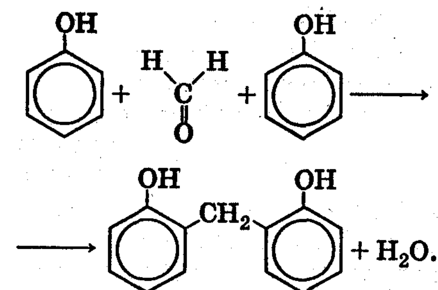
$$n\,Cl{-}\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{Si}}}}{-}Cl + n\,H_2O \longrightarrow \left(\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{Si}}}}{-}O{-}\right)_n + 2n\,HCl.$$

Линейные полимеры такого типа — это вязкие жидкости, не замерзающие при низких температурах и очень устойчивые к высоким температурам. Их используют в качестве смазочных материалов и как рабочие жидкости в гидравлических системах.

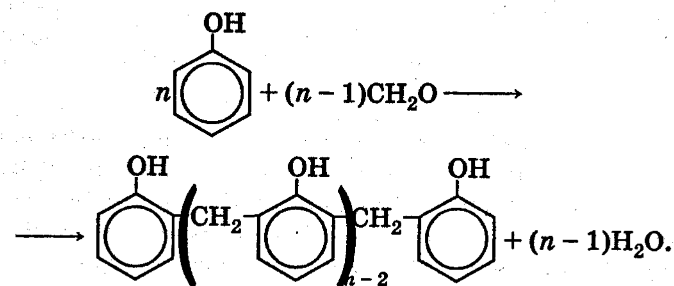
Если при проведении поликонденсации в смесь добавить трихлоралкилсилан, то образующийся полимер будет иметь сетчатую трехмерную структуру. Молекулярная масса таких полимеров составляет от 0,5 до 3 млн. Эти материалы обладают ценными свойствами: термостойкостью, морозостойкостью, хорошими электроизоляционными свойствами. Их используют для изготовления клапанов, уплотнителей, прокладок, электроизоляции и других изделий, работающих при температурах от −60 до +200 °С. Кроме того, ценное свойство таких полимеров — придание поверхности, на которую они нанесены, водоотталкивающих свойств.

РЕАКЦИИ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ — реакция образования высокомолекулярного соединения (полимера) из мономеров, сопровождающаяся выделением низкомолекулярного продукта (воды, спирта и др.). В реакции поликонденсации вступают соединения, содержащие функциональные группы. Распространенный тип реакции поликонденсации — химическое взаимодействие двух бифункциональных соединений.

ФЕНОЛОФОРМАЛЬДЕГИДНАЯ СМОЛА — высокомолекулярное соединение, полученное по реакции поликонденсации фенола и формальдегида. В результате реакции каждая молекула формальдегида связывает между собой две молекулы фенола, и происходит отщепление одной молекулы воды:



Процесс поликонденсации протекает с образованием линейного полимера, в котором молекулы формальдегида присоединяются в *орто*-положениях:



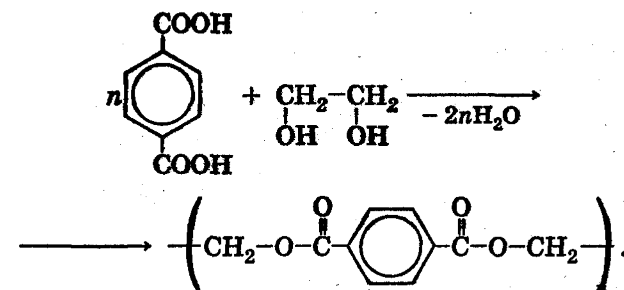
При достижении молекулярной массы около 1000 получается так называемый *резол* — твердый, очень хрупкий полимер, напоминающий янтарь. Его растворы в органических растворителях применяются в качестве лаков. Если резол нагреть до 60—90 °С, то происходит дальнейшая полимеризация с образованием трехмерного сетчатого полимера, в котором возникают соединения макромолекул через *пара*-поло-

жение фенола. Полученный материал является термореактивным полимером и уже не способен ни растворяться, ни плавиться. Перед полимеризацией в смолу добавляют наполнитель — стекловолокно, графит, асбест. Горячей прессовкой из полимера формуют необходимые изделия. Если в качестве наполнителя использовать бумагу или ткань, то получаются твердые материалы — *гетинакс* и *текстолит*. Они используются для производства плат в радио- и электротехнике.

СИНТЕТИЧЕСКИЕ ВОЛОКНА получают из полимерных материалов. В зависимости от характера полимера волокно получают или из расплава, или из вязкого раствора полимера в органическом растворителе. Для образования волокон полимер продавливают сквозь очень тонкие отверстия — фильеры, затем растягивают и скручивают в нить. Синтетические волокна превосходят природные по прочности, износостойкости, они легче окрашиваются. Их недостатком является электризуемость и малая гигроскопичность. Для изготовления тканей используют смесь синтетических и природных (хлопковых, льняных) волокон. Такие ткани меньше мнутся, не садятся после стирки. По своему химическому составу синтетические волокна — это полимеры, полученные поликонденсацией бифункциональных соединений. В зависимости от типа химической связи между мономерами различают полиэфирное и полиамидное волокна.

ЛАВСАН (полиэтилентерефталат) — полиэфирное синтетическое волокно, получаемое поликонденса-

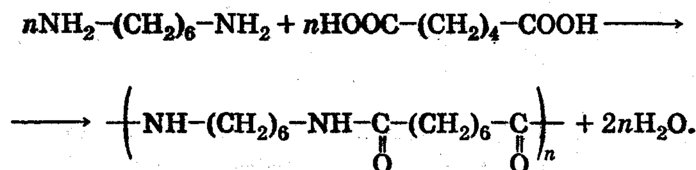
цией терефталевой (бензол-1,4-дикарбоновой) кислоты и этиленгликоля:



Полиэтилентерефталат термостоек (плавится при 260 °С), не растворяется ни в воде, ни в органических растворителях, обладает высокими диэлектрическими характеристиками. Стиральные порошки и мыло не действуют на лавсановое волокно, оно обладает высокой устойчивостью к истиранию. Из лавсана делают не только ткани, но и прочный шинный корд, транспортерные ленты, приводные ремни, пожарные рукава, электроизоляцию. Кроме того, из лавсана производят небьющиеся прозрачные бутылки.

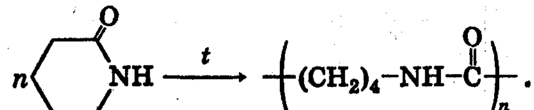
НАЙЛОН (полигексаметиленадипинамид) — полиамидное синтетическое волокно, получаемое поликонденсацией гексаметилендиамина (1,6-диаминогексана) и адипиновой (гександиовой) кислоты:

$$nNH_2–(CH_2)_6–NH_2 + nHOOC–(CH_2)_4–COOH \longrightarrow$$



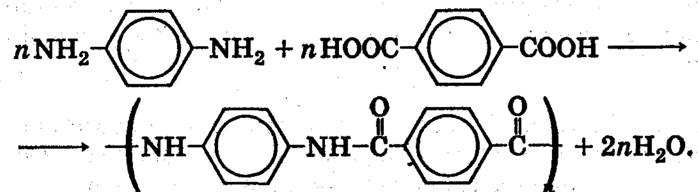
Найлоновое волокно обладает большой прочностью и светостойкостью. Оно прочнее любого природного волокна, эластично, устойчиво к истиранию. Его можно окрашивать, добавляя краситель непосредственно в расплав полимера перед выдавливанием нити. Найлон используется для изготовления технических тканей (например, парашютной), рыболовных сетей, корда для шин, веревок, сетей. Из него делают чулки и трикотажные изделия. Недостатком этого материала является высокая электризуемость.

КАПРОН (поликапроамид) — полиамидный синтетический материал, получаемый полимеризацией капролактама (циклического амида ε-аминокапроновой кислоты):

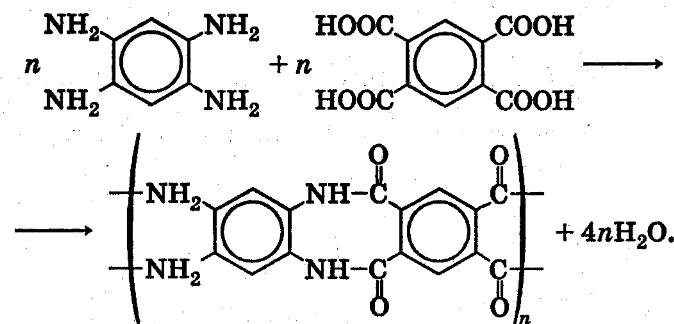


Свойства капронового волокна аналогичны свойствам другого полиамидного волокна — найлона (см. найлон).

Ценными свойствами обладают полиамидные волокна, получаемые поликонденсацией ароматических кислот и ароматических аминов. Так, при конденсации *п*-диаминобензола и терефталевой кислоты образуется полиамидный материал следующего строения:



Волокна, получаемые из этого полимера, обладают повышенной прочностью, работают при температурах от −65 до +265 °С, выдерживают кратковременное нагревание до 450—500 °С. Полимеры, получаемые из ароматических тетрааминов и ароматических тетракарбоновых кислот, обладают еще более высокой термостойкостью и механической прочностью. Подобные полимеры содержат две параллельные полимерные цепи:



Подобные термостойкие полимеры используются в авиационной и космической технике; из них изготавливают спецкостюмы для космонавтов, пожарников, сталеваров.

ИСКУССТВЕННЫЕ ВОЛОКНА — волокна, полученные химической модификацией природных материалов. К волокнам этого типа относятся ацетатный шелк и вискозное волокно.

АЦЕТАТНЫЙ ШЕЛК — искусственное волокно, получаемое химической переработкой целлюлозы. Обработка целлюлозы уксусным ангидридом позволяет

получить сложный эфир уксусной кислоты — *триацетилцеллюлозу*. Ее растворяют в смеси спирта и бензола и полученный раствор продавливают через очень тонкие отверстия — фильеры. Струйки раствора при испарении растворителя образуют тончайшие нити. Скручиванием нескольких таких нитей получают волокно. По своим свойствам ацетатное волокно напоминает шелк, ткани из него получаются гладкими и блестящими.

ВИСКОЗНОЕ ВОЛОКНО — искусственное волокно, получаемое химической переработкой целлюлозы. Целлюлозу обрабатывают дисульфидом углерода и щелочью. Образуется сложный эфир целлюлозы и ксантогеновой кислоты. Этот сложный эфир растворяют в щелочи и продавливают через фильеры в ванну с разбавленной серной кислотой. Целлюлоза регенерируется в виде нитей, которые используют для производства вискозного шелка или штапельных тканей.

ЦЕЛЛОФАН — полимерный прозрачный материал, получаемый химической переработкой целлюлозы. Целлюлозу обрабатывают дисульфидом углерода и щелочью, в результате чего образуется сложный эфир ксантогеновой кислоты. Полученный эфир растворяют в щелочи. При продавливании раствора ксантогената целлюлозы через узкую щель в разбавленный раствор серной кислоты получается прозрачная пленка — *целлофан*. Целлофановая пленка широко используется для упаковки, ее легко отличить от других материалов благодаря тому, что она шуршит при деформации.

ЦЕЛЛУЛОИД — прозрачная пластмасса, получаемая переработкой целлюлозы. Продукт нитрования целлюлозы разбавленной азотной кислотой *динитроцеллюлозу* (*коллоксилин*) растворяют в смеси эфира и спирта и получают вязкий продукт — *коллодий*. К этому раствору добавляют камфору, испаряют растворитель, и получают гибкую прозрачную пленку — *целлулоид*. Его используют как термопластичный материал, раньше из целуллоида изготавливали кино- и фотопленку. Большой недостаток целлулоида — горючесть, поэтому в настоящее время кинопленку изготавливают из триацетата целлюлозы.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Таблица I-1

Стандартные энтальпии образования неорганических молекул и ионов при 298 К. (Для твердых веществ агрегатное состояние не указано.)

Вещество	$\Delta_f H^0_{298}$, кДж/моль
Ag	0
Ag^+ (р-р)	+105,6
Ag_2O	−31,1
AgBr	−100,4
AgCl	−127,1
$AgNO_3$	−124,4
Al	0
Al^{3+} (р-р)	−531
$AlCl_3$	−704,2
$Al(OH)_3$	−1295
Al_2O_3	−1675,7
Al_2S_3	−509
Al_4C_3	−208
Ba	0
Ba^{2+} (р-р)	−537,6
$BaCl_2$	−858,6



Продолжение табл. I-1

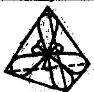
Вещество	$\Delta_f H^0_{298}$, кДж/моль
$BaCO_3$	−1201
$Ba(NO_3)_2$	−979
BaO	−553,5
$BaSO_4$	−1458
Br_2 (ж)	0
Br_2 (г)	+30,9
Br^- (р-р)	−121,6
C (графит)	0
C (алмаз)	+1,9
CCl_4 (ж)	−135,4
CO (г)	−110,5
CO_2 (г)	−393,5
CO_3^{2-} (р-р)	−677,1
CS_2 (ж)	+89,7
Ca	0
Ca^{2+} (р-р)	−542,8
$CaCl_2$	−795,8
$CaCl_2 \cdot 6H_2O$	−2625
$CaCO_3$	−1207
$Ca(NO_3)_2$	−938

Продолжение табл. I-1

Вещество	$\Delta_f H^0_{298}$, кДж/моль
CaO	–635,1
Cl_2 (г)	0
Cl (г)	+121,7
Cl^- (р-р)	–167,2
Cr	0
Cr^{3+} (р-р)	–212
CrO_4^{2-} (р-р)	–881,2
Cr_2O_3	–1141
$Cr_2O_7^{2-}$ (р-р)	–1490,3
$Cr_2(SO_4)_3$	–3310
Cu	0
Cu^{2+} (р-р)	+64,8
$CuCl_2$	–216
CuO	–157,3
$Cu(OH)_2$	–444
$CuSO_4$	–771,4
$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	–2279,7
F_2 (г)	0
F^- (р-р)	–332,6
Fe	0

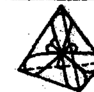
Продолжение табл. I-1

Вещество	$\Delta_f H^0_{298}$, кДж/моль
Fe^{2+} (р-р)	–89,1
Fe^{3+} (р-р)	–48,5
Fe_2O_3	–824,2
Fe_3O_4	–1118,4
FeS	–100,0
FeS_2	–178,2
$FeSO_4$	–928
$FeSO_4 \cdot 7H_2O$	–3015
$Fe_2(SO_4)_3$	–2581
H_2 (г)	0
H (г)	+218,0
H^+ (р-р)	0
HBr (г)	–36,4
HCl (г)	–92,3
HF (г)	–271,1
HI (г)	+26,5
HNO_3 (ж)	–174,1
H_2O (г)	–241,8
H_2O (ж)	–285,8
H_2O_2 (ж)	–187,8
H_3PO_4	–1279,0



Продолжение табл. I-1

Вещество	$\Delta_f H^0_{298}$, кДж/моль
H_2S (г)	−20,6
H_2SO_4 (ж)	−814,0
I_2	0
I_2 (г)	+62,4
I^- (р-р)	−55,2
K	0
K^+ (р-р)	−252,4
KBr	−393,8
KCl	−436,8
$KClO_3$	−399
$KClO_4$	−433
$K_2Cr_2O_7$	−2068
KF	−576,3
KI	−327,9
$KMnO_4$	−829
KNO_3	−495
KOH	−424,8
Mg	0
Mg^{2+} (р-р)	−466,9
$MgCl_2$	−641,3
MgO	−601,7



Продолжение табл. I-1

Вещество	$\Delta_f H^0_{298}$, кДж/моль
MnO_2	−520
$MnSO_4$	−1066
N_2 (г)	0
N (г)	+472,7
NH_3 (г)	−46,1
NH_4^+ (р-р)	−132,5
NH_4Cl	−314,4
$(NH_4)_2Cr_2O_7$	−1808
NH_4NO_3	−365,6
NO (г)	+90,3
NO_2 (г)	+33,2
NO_3^- (р-р)	−205,0
N_2O (г)	+82,1
N_2O_4 (г)	+9,2
N_2O_5 (тв)	−43,1
Na	0
Na^+ (р-р)	−240,1
NaBr	−361,1
Na_2CO_3	−1132
NaCl	−411,2
NaF	−577



Продолжение табл. I-1

Вещество	$\Delta_f H^0_{298}$, кДж/моль
$NaHCO_3$	–914
NaI	–287,8
NaOH	–425,6
O_2 (г)	0
O (г)	+249,2
O_3 (г)	+142,7
OH^- (р-р)	–230,0
P (бел)	0
P (кр)	–17
PH_3 (г)	+5,4
P_4O_{10}	–3010,1
S (ромб)	0
S (монокл)	+0,3
S^{2-} (р-р)	+33,1
SO_2 (г)	–296,8
SO_3 (ж)	–468
SO_4^{2-} (р-р)	–909,3
Si	0
SiH_4 (г)	+34,0
SiO_2	–910,9
Zn	0
Zn^{2+} (р-р)	–153,9
ZnO	–348,3



Таблица I-2

Стандартные энтальпии образования органических соединений при 298 К. (Для твердых веществ агрегатное состояние не указано.)

Вещество	$\Delta_f H^0_{298}$, кДж/моль
CH_4 (г), метан	–74,8
C_2H_2 (г), ацетилен	+226,7
C_2H_4 (г), этилен	+52,3
C_2H_6 (г), этан	–84,7
C_3H_6 (г), пропен	+20,4
C_3H_6 (г), циклопропан	+53,3
C_3H_8 (г), пропан	–103,9
C_4H_8 (г), *цис*-бутен-2	–7,0
C_4H_8 (г), *транс*-бутен-2	–11,2
C_4H_{10} (г), бутан	–126,2
C_6H_6 (ж), бензол	+49,0
C_6H_{12} (ж), циклогексан	–156
$C_6H_5CH_3$ (ж), толуол	+50,0
CH_3OH (ж), метанол	–238,7
C_2H_5OH (ж), этанол	–277,7
C_6H_5OH, фенол	–165,0
HCHO (г), метаналь	–108,6



Продолжение табл. I-2

Вещество	$\Delta_f H^0_{298}$, кДж/моль
CH_3CHO (ж), этаналь	−192,3
HCOOH (ж), муравьиная кислота	−424,7
CH_3COOH (ж), уксусная кислота	−484,5
CH_3COO^- (р-р)	−486,0
C_6H_5COOH, бензойная кислота	−385,1
$C_6H_{12}O_6$, α-D-глюкоза	−1274
$C_6H_{12}O_6$, β-D-глюкоза	−1268
$C_6H_{12}O_6$, β-D-фруктоза	−1266
$C_{12}H_{22}O_{11}$, сахароза	−2222
CH_3NH_2 (г), метиламин	−23,0
$C_6H_5NH_2$ (ж), анилин	+31,1
H_2NCH_2COOH, глицин	−532,9

Таблица I-3

Средние энергии связи между атомами

Химическая связь	Энергия связи, кДж/моль
C–C	348
C=C (аром.)	518
C=C	612
C≡C	838



Продолжение табл. I-3

Химическая связь	Энергия связи, кДж/моль
C–Br	276
C–Cl	338
C–F	484
C–H	412
C–N	305
C≡N	890
C–O	360
C=O	743
C≡O	1076
H–Br	366
H–Cl	431
H–F	565
H–H	436
H–N	388
H–O	463
H–S	338
N–N	163
N≡N	945
O–O	146
O=O	497

Таблица I-4

Стандартные окислительно-восстановительные потенциалы при 298 К

Уравнение полуреакции	E^0, В
$H_4XeO_6 + 2H^+ + 2e \rightarrow XeO_3 + 3H_2O$	+3,00
$F_2 + 2e \rightarrow 2F^-$	+2,87
$O_3 + 2H^+ + 2e \rightarrow O_2 + H_2O$	+2,07
$H_2O_2 + 2H^+ + 2e \rightarrow 2H_2O$	+1,78
$MnO_4^- + 8H^+ + 5e \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$	+1,51
$Au^{3+} + 3e \rightarrow Au$	+1,40
$Cl_2 + 2e \rightarrow 2Cl^-$	+1,36
$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$	+1,33
$O_3 + H_2O + 2e \rightarrow O_2 + 2OH^-$	+1,24
$O_2 + 4H^+ + 4e \rightarrow 2H_2O$	+1,23
$MnO_2 + 4H^+ + 2e \rightarrow Mn^{2+} + 2H_2O$	+1,23
$Br_2 + 2e \rightarrow 2Br^-$	+1,09
$NO_3^- + 4H^+ + 3e \rightarrow NO + 2H_2O$	+0,96
$Hg^{2+} + 2e \rightarrow Hg$	+0,86
$NO_3^- + 2H^+ + e \rightarrow NO_2 + H_2O$	+0,80

Продолжение табл. I-4

Уравнение полуреакции	E^0, В
$Ag^+ + e \rightarrow Ag$	+0,80
$Fe^{3+} + e \rightarrow Fe^{2+}$	+0,77
$MnO_4^- + e \rightarrow MnO_4^{2-}$	+0,56
$I_2 + 2e \rightarrow 2I^-$	+0,54
$O_2 + 2H_2O + 4e \rightarrow 4OH^-$	+0,40
$Cu^{2+} + 2e \rightarrow Cu$	+0,34
$AgCl + e \rightarrow Ag + Cl^-$	+0,22
$2H^+ + 2e \rightarrow H_2$	0
$Fe^{3+} + 3e \rightarrow Fe$	−0,04
$Pb^{2+} + 2e \rightarrow Pb$	−0,13
$Sn^{2+} + 2e \rightarrow Sn$	−0,14
$Ni^{2+} + 2e \rightarrow Ni$	−0,23
$Co^{2+} + 2e \rightarrow Co$	−0,28
$Fe^{2+} + 2e \rightarrow Fe$	−0,44
$S + 2e \rightarrow S^{2-}$	−0,48
$Cr^{3+} + 3e \rightarrow Cr$	−0,74
$Zn^{2+} + 2e \rightarrow Zn$	−0,76

Продолжение табл. I-4

Уравнение полуреакции	E^0, В
$2H_2O + 2e \rightarrow H_2 + 2OH^-$	−0,83
$Mn^{2+} + 2e \rightarrow Mn$	−1,18
$Al^{3+} + 3e \rightarrow Al$	−1,66
$Mg^{2+} + 2e \rightarrow Mg$	−2,36
$Na^+ + e \rightarrow Na$	−2,71
$Ca^{2+} + 2e \rightarrow Ca$	−2,87
$Sr^{2+} + 2e \rightarrow Sr$	−2,89
$Ba^{2+} + 2e \rightarrow Ba$	−2,91
$Cs^+ + e \rightarrow Cs$	−2,92
$Rb^+ + e \rightarrow Rb$	−2,93
$K^+ + e \rightarrow K$	−2,93
$Li^+ + e \rightarrow Li$	−3,05

Таблица II-1

Константы диссоциации кислот (25°C)

Кислота	Формула	$K_{дисс}$
Азотистая	HNO_2	$5,1 \cdot 10^{-4}$
Борная	H_3BO_3	$5,8 \cdot 10^{-10}$

Продолжение табл. II-1

Кислота	Формула	$K_{дисс}$
Тетраборная	$H_2B_4O_7$	$1,5 \cdot 10^{-7}$
Бромноватистая	$HBrO$	$2,5 \cdot 10^{-9}$
Иодная	HIO_4	$2,8 \cdot 10^{-2}$
Иодноватая	HIO_3	$1,6 \cdot 10^{-1}$
Иодноватистая	HIO	$2,3 \cdot 10^{-11}$
Кремниевая	H_4SiO_4	$1,3 \cdot 10^{-11}$
Пероксид водорода	H_2O_2	$2,0 \cdot 10^{-12}$
Селенистая	H_2SeO_3	$2,4 \cdot 10^{-3}$
Селеновая (K_2)	H_2SeO_4	$1,3 \cdot 10^{-2}$
Селенистоводородная (K_1)	H_2Se	$1,3 \cdot 10^{-4}$
Серная (K_2)	H_2SO_4	$1,2 \cdot 10^{-2}$
Сернистая	H_2SO_3	$1,7 \cdot 10^{-2}$ $6,2 \cdot 10^{-8}$
Сероводородная	H_2S	$1,0 \cdot 10^{-7}$ $1,3 \cdot 10^{-13}$
Угольная	H_2CO_3	$4,5 \cdot 10^{-7}$ $4,8 \cdot 10^{-11}$

Продолжение табл. II-1

Кислота	Формула	$K_{дисс}$
Уксусная	CH_3COOH	$1{,}7 \cdot 10^{-5}$
Фосфорноватистая	H_3PO_2	$8{,}0 \cdot 10^{-2}$
Фосфористая	H_3PO_3	$1{,}6 \cdot 10^{-2}$ $2{,}0 \cdot 10^{-7}$
Фосфорная (орто)	H_3PO_4	$7{,}6 \cdot 10^{-2}$ $6{,}2 \cdot 10^{-8}$ $4{,}2 \cdot 10^{-13}$
Фтористоводородная	HF	$6{,}8 \cdot 10^{-4}$
Хлорноватистая	$HClO$	$5{,}0 \cdot 10^{-8}$
Хлористая	$HClO_2$	$1{,}1 \cdot 10^{-1}$
Цианистоводородная	HCN	$6{,}2 \cdot 10^{-10}$
Вода	H_2O	$1{,}8 \cdot 10^{-16}$

Таблица II-2

Константы диссоциации оснований (25°C)

Основание	Формула	$K_{дисс}$
Алюминия гидроксид	$Al(OH)_3$	$1{,}0 \cdot 10^{-9}$
Аммиака гидрат	$NH_3 \cdot H_2O$	$1{,}8 \cdot 10^{-5}$
Бария гидроксид (K_2)	$Ba(OH)_2$	$2{,}3 \cdot 10^{-1}$

Продолжение табл. II-2

Основание	Формула	$K_{дисс}$
Бериллия гидроксид (K_2)	$Be(OH)_2$	$5{,}0 \cdot 10^{-11}$
Железа (II) гидроксид (K_2)	$Fe(OH)_2$	$2{,}3 \cdot 10^{-7}$
Железа (III) гидроксид (K_3)	$Fe(OH)_3$	$2{,}0 \cdot 10^{-12}$
Кальция гидроксид (K_2)	$Ca(OH)_2$	$4{,}0 \cdot 10^{-2}$
Кобальта (III) гидроксид	$Co(OH)_3$	$7{,}0 \cdot 10^{-13}$
Лития гидроксид	$LiOH$	$6{,}8 \cdot 10^{-1}$
Магния гидроксид (K_2)	$Mg(OH)_2$	$2{,}5 \cdot 10^{-3}$
Марганца (II) гидроксид (K_2)	$Mn(OH)_2$	$5{,}0 \cdot 10^{-4}$
Меди (II) гидроксид (K_2)	$Cu(OH)_2$	$7{,}9 \cdot 10^{-14}$
Свинца гидроксид	$Pb(OH)_2$	$9{,}6 \cdot 10^{-4}$ $3{,}0 \cdot 10^{-8}$
Серебра (I) гидроксид	$AgOH$	$5{,}0 \cdot 10^{-3}$
Стронция гидроксид (K_2)	$Sr(OH)_2$	$1{,}6 \cdot 10^{-1}$
Хрома (III) гидроксид (K_3)	$Cr(OH)_3$	$7{,}0 \cdot 10^{-31}$
Цинка гидроксид	$Zn(OH)_2$	$4{,}4 \cdot 10^{-5}$ $2{,}0 \cdot 10^{-9}$



Таблица II-3

Произведения растворимости (ПР) (18—25°С)

Соединение	Формула	ПР
Алюминия гидроксид	$Al(OH)_3$	$1{,}0 \cdot 10^{-32}$
Бария сульфат	$BaSO_4$	$1{,}1 \cdot 10^{-10}$
Бария карбонат	$BaCO_3$	$5{,}1 \cdot 10^{-9}$
Бария гидроксид	$Ba(OH)_2$	$5{,}0 \cdot 10^{-3}$
Бериллия гидроксид (K_2)	$Be(OH)_2$	$6{,}3 \cdot 10^{-22}$
Железа (II) гидроксид	$Fe(OH)_2$	$1{,}0 \cdot 10^{-15}$
Железа (III) гидроксид	$Fe(OH)_3$	$3{,}2 \cdot 10^{-38}$
Железа (II) сульфид	FeS	$5{,}0 \cdot 10^{-18}$
Железа (II) карбонат	$FeCO_3$	$3{,}5 \cdot 10^{-11}$
Кадмия гидроксид	$Cd(OH)_2$	$2{,}2 \cdot 10^{-14}$
Кадмия сульфид	CdS	$7{,}9 \cdot 10^{-27}$
Кальция гидроксид	$Ca(OH)_2$	$5{,}5 \cdot 10^{-6}$
Кальция гидрофосфат	$CaHPO_4$	$2{,}7 \cdot 10^{-7}$
Кальция фосфат	$Ca_3(PO_4)_2$	$2{,}0 \cdot 10^{-29}$
Кальция карбонат	$CaCO_3$	$4{,}8 \cdot 10^{-9}$
Кальция сульфат	$CaSO_4$	$9{,}1 \cdot 10^{-6}$
Лития гидроксид	LiOH	$4{,}0 \cdot 10^{-2}$



Продолжение табл. II-3

Соединение	Формула	ПР
Лития карбонат	Li_2CO_3	$4{,}0 \cdot 10^{-3}$
Магния гидроксид	$Mg(OH)_2$	$1{,}1 \cdot 10^{-11}$
Марганца гидроксид	$Mn(OH)_2$	$1{,}6 \cdot 10^{-13}$
Марганца сульфид (роз.)	MnS	$2{,}5 \cdot 10^{-10}$
Меди (I) гидроксид	CuOH	$1{,}0 \cdot 10^{-14}$
Меди (II) гидроксид	$Cu(OH)_2$	$2{,}2 \cdot 10^{-20}$
Меди (I) хлорид	CuCl	$1{,}2 \cdot 10^{-6}$
Меди (I) бромид	CuBr	$5{,}2 \cdot 10^{-9}$
Меди (I) иодид	CuI	$1{,}1 \cdot 10^{-12}$
Меди (I) сульфид	Cu_2S	$2{,}5 \cdot 10^{-48}$
Меди (II) сульфид	CuS	$6{,}3 \cdot 10^{-36}$
Никеля сульфид	NiS	$1{,}0 \cdot 10^{-24}$
Олова (II) гидроксид	$Sn(OH)_2$	$1{,}4 \cdot 10^{-28}$
Олова (IV) гидроксид	$Sn(OH)_4$	$1{,}0 \cdot 10^{-57}$
Олова (II) сульфид	SnS	$1{,}0 \cdot 10^{-25}$
Ртути (II) сульфид	HgS	$1{,}6 \cdot 10^{-52}$
Ртути (I) хлорид	Hg_2Cl_2	$1{,}3 \cdot 10^{-18}$
Свинца (II) гидроксид	$Pb(OH)_2$	$8{,}7 \cdot 10^{-14}$

Продолжение табл. II-3

Соединение	Формула	ПР
Свинца (II) сульфат	$PbSO_4$	$1,6 \cdot 10^{-8}$
Свинца сульфид	PbS	$2,5 \cdot 10^{-27}$
Свинца иодид	PbI_2	$1,1 \cdot 10^{-9}$
Свинца хлорид	$PbCl_2$	$1,6 \cdot 10^{-5}$
Серебра (I) гидроксид	$AgOH$	$1,6 \cdot 10^{-8}$
Серебра бромид	$AgBr$	$5,3 \cdot 10^{-13}$
Серебра иодид	AgI	$8,3 \cdot 10^{-17}$
Серебра сульфид	Ag_2S	$6,3 \cdot 10^{-50}$
Серебра фосфат	Ag_3PO_4	$1,3 \cdot 10^{-20}$
Серебра хлорид	$AgCl$	$1,8 \cdot 10^{-10}$
Стронция гидроксид	$Sr(OH)_2$	$1,4 \cdot 10^{-3}$
Стронция карбонат	$SrCO_3$	$1,1 \cdot 10^{-10}$
Стронция сульфат	$SrSO_4$	$3,2 \cdot 10^{-7}$
Хрома (II) гидроксид	$Cr(OH)_2$	$1,0 \cdot 10^{-17}$
Хрома (III) гидроксид	$Cr(OH)_3$	$6,3 \cdot 10^{-31}$
Цинка гидроксид	$Zn(OH)_2$	$7,1 \cdot 10^{-18}$
Цинка сульфид	ZnS	$1,6 \cdot 10^{-24}$

Таблица III-1

Основные классы органических соединений

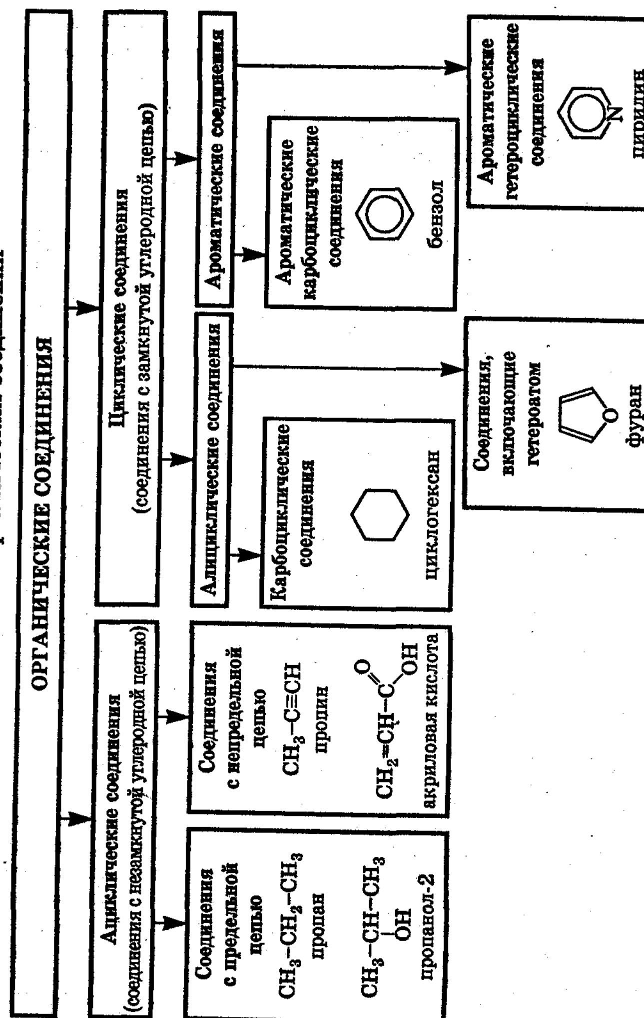




Таблица III-2

Число возможных структурных изомеров для алканов C_nH_{2n+2}.

Число атомов углерода в молекуле алкана, *n*	Число возможных структурных изомеров алкана*
1	1
2	1
3	1
4	2
5	3
6	5
7	9
8	18
9	35
10	75
11	159
12	355
13	802
14	1 858
15	4 347
20	336 319
25	36 797 588
30	411 846 763
40	62 481 801 147 341
70	Около $5 \cdot 10^{26}$
100	Около $6 \cdot 10^{39}$

* Лишь для первых членов гомологического ряда алканов все возможные изомеры могут реально существовать, т. е. быть найдены в природе либо синтезированы в лаборатории. Так, для октана C_8H_{18} все восемнадцать возможных структурных изомеров были выделены из природного источника — нефти, а для декана $C_{10}H_{22}$ некоторые изомеры были получены лишь синтетически. Для углеводородов с гораздо большим числом углеродных атомов в молекулах многие структурные изомеры не могут реально существовать, поскольку являются пространственно затрудненными — их углеродный скелет сильно разветвлен и многочисленные радикалы не могут разместиться в пространстве.



Таблица III-3

α-Аминокислоты

Название аминокислоты	Краткое обозначение	Структурная формула	Брутто-формула	Молярная масса, г/моль
Глицин	Гли	$H{-}CH(NH_2){-}COOH$	$C_2H_5NO_2$	75
Аланин	Ала	$CH_3{-}CH(NH_2){-}COOH$	$C_3H_7NO_2$	89
Валин	Вал	$(CH_3)_2CH{-}CH(NH_2){-}COOH$	$C_5H_{11}NO_2$	117
Лейцин	Лей	$(CH_3)_2CH{-}CH_2{-}CH(NH_2){-}COOH$	$C_6H_{13}NO_2$	131
Изолейцин	Иле	$CH_3{-}CH_2{-}CH(CH_3){-}CH_2{-}CH(NH_2){-}COOH$	$C_7H_{15}NO_2$	145

Продолжение табл. III-3

Название аминокислоты	Краткое обозначение	Структурная формула	Брутто-формула	Молярная масса, г/моль
Фенилаланин	Фен	$C_6H_5-CH_2-CH(NH_2)-COOH$	$C_9H_{11}NO_2$	165
Метионин	Мет	$CH_3-S-CH_2-CH_2-CH(NH_2)-COOH$	$C_5H_{11}SNO_2$	149
Триптофан	Три	(индольное кольцо, N–H)$-CH_2-CH(NH_2)-COOH$	$C_{11}H_{12}N_2O_2$	204
Пролин*	Про	(пирролидиновое кольцо, N–H)$-COOH$	$C_5H_9NO_2$	115

* Строго говоря, пролин является иминокислотой, а не α-аминокислотой.

Продолжение табл. III-3

Название аминокислоты	Краткое обозначение	Структурная формула	Брутто-формула	Молярная масса, г/моль
Серин	Сер	$HO-CH_2-CH(NH_2)-COOH$	$C_3H_7NO_3$	105
Треонин	Тре	$CH_3-CH(OH)-CH(NH_2)-COOH$	$C_4H_9NO_3$	119
Тирозин	Тир	$HO-C_6H_4-CH_2-CH(NH_2)-COOH$	$C_9H_{11}NO_3$	181
Цистеин	Цис	$HS-CH_2-CH(NH_2)-COOH$	$C_3H_7SNO_2$	121
Аспарагин	Асн	$NH_2-C(=O)-CH_2-CH(NH_2)-COOH$	$C_4H_8N_2O_3$	132



Продолжение табл. III·3

Название аминокислоты	Краткое обозначение	Структурная формула	Брутто-формула	Молярная масса, г/моль
Глутамин	Глн	$NH_2{-}C({=}O){-}CH_2{-}CH_2{-}CH(NH_2){-}COOH$	$C_5H_{10}N_2O_3$	146
Аспарагиновая кислота	Асп	$HOOC{-}CH_2{-}CH(NH_2){-}COOH$	$C_4H_7NO_4$	133
Глутаминовая кислота	Глу	$HOOC{-}CH_2{-}CH_2{-}CH(NH_2){-}COOH$	$C_5H_9NO_4$	147
Лизин	Лиз	$NH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH(NH_2){-}COOH$	$C_6H_{14}N_2O_2$	146
Аргинин	Арг	$NH{=}C(NH_2){-}NH{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH(NH_2){-}COOH$	$C_6H_{14}N_4O_2$	174
Гистидин	Гис	$(imidazole, N{-}H){-}CH_2{-}CH(NH_2){-}COOH$	$C_6H_9N_3O_2$	155

ЛИТЕРАТУРА

1. *Ахметов Н. С.* Общая и неорганическая химия. — М.: Высшая школа, 2001.

2. *Басоло Ф., Джонсон Р.* Химия координационных соединений. — М.: Мир, 1966.

3. Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. А. А. Равделя и А. М. Пономаревой. — СПб: Спец. литература, 1999.

4. *Кузьменко Н. Е., Еремин В. В., Попков В. А.* Начала химии. Современный курс для поступающих в вузы. — М.: Экзамен, 1997—2001.

5. *Лидин Р. А., Андреева Л. Л., Молочко В. А.* Справочник по неорганической химии. — М.: Химия, 1987.

6. *Некрасов Б. В.* Основы общей химии. В 2-х ч. — М.: Химия, 1974.

7. Органическая химия / Под ред. Н. А. Тюкавкиной. — М.: Медицина, 1999.

8. *Потапов В. М.* Органическая химия. Учебное пособие. — М.: Просвещение, 1995.

9. Практикум по неорганической химии. Учебное пособие / Под ред. В. П. Зломанова. — М.: Изд-во МГУ, 1994.

10. *Рабинович В. А., Хавин З. Я.* Краткий химический справочник. — Л.: Химия, 1977.

11. *Робертс Дж., Касерио М.* Основы органической химии. В 2 т. — М.: Мир, 1978.

12. *Спицын В. И., Мартыненко Л. И.* Неорганическая химия. В 2 ч. — М.: Изд-во МГУ, 1991, 1994.

13. *Турова Н. Я.* Неорганическая химия в таблицах. Учебное и справочное пособие. — М.: Высший химический колледж РАН, 1997.

14. *Фельдман Ф. Г., Рудзитис Г. Е.* Химия: Учебники по химии для 8—11 классов средней школы. — М.: Просвещение, 1989—1995.



15. *Фримантл М.* Химия в действии. В 2 ч. — М.: Мир, 1991, 1998.

16. Химия. Справочное руководство. Пер. с нем. — Л.: Химия, 1975.

17. Химия: Большой справочник для школьников и поступающих в вузы. — М.: Дрофа, 1999.

18. Химическая энциклопедия. В 5 т. — М.: Советская энциклопедия, 1988; т. 5 — М.: Большая российская энциклопедия, 1998.

19. Энциклопедия для детей. Т. 17. Химия / Глав. ред. В. А. Володин.– М.: Аванта+, 2000.

20. *P. W. Atkins.* Physical Chemistry. 5th ed. — Oxford University Press, 1995.

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

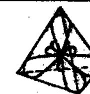












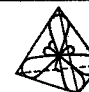




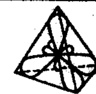


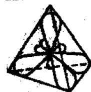


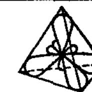




ОГЛАВЛЕНИЕ







Справочное издание

Еремина Елена Алимовна
Рыжова Оксана Николаевна

**СПРАВОЧНИК
ШКОЛЬНИКА ПО ХИМИИ**

8—11 классы

Ответственный редактор *Н. В. Валуева*
Технический редактор *Л. Б. Чуева*
Корректор *Е. В. Морозова*

Оригинал-макет подготовлен *ООО «Бета-Фрейм»*

Подписано в печать 31.03.2003. Формат 84×108 1/32.
Гарнитура «Школьная». Печать офсетная.
Усл. печ. л. 32,76. Тираж 10 000 экз. Заказ № 1305.

Общероссийский классификатор продукции
ОК-005-93, том 2; 953005 — учебная литература

ООО «Издательский дом «ОНИКС 21 век».
Изд. лиц. ИД № 02795 от 11.09.2000.
105066, Москва, ул. Доброслободская, 5а.
Отдел реализации: тел. (095) 310-75-25, 150-52-11
Internet: www.onyx.ru; e-mail: mail@onyx.ru

ООО «Издательство «Мир и Образование».
Изд. лиц. ИД № 05088 от 18.06.2001.
109193, Москва, 5-я Кожуховская ул., д. 13, стр. 1.
Тел./факс (095) 928-78-26
E-mail: mir-obrazovanie@rambler.ru

Отпечатано с готовых диапозитивов
в ОАО «Рыбинский Дом печати»
152901, г. Рыбинск, ул. Чкалова, 8.